

平成 2 1 年度 修 士 論 文

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の高速結晶化

指導教員 後藤 民浩 准教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

川原井 健太

目次

第1章 序論	5
1.1 相変化	5
1.2 光相変化	6
1.3 電気相変化	7
1.3.1 DRAM	7
1.3.2 PRAM	8
1.4 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	9
1.4.1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の相変化モデル	9
1.4.2 電気抵抗	10
1.4.3 活性化エネルギー	11
1.5 結晶化温度 T_c 以下による微結晶の生成	13
1.6 結晶化(核生成と結晶成長)	13
1.7 目的	14
第2章 試料作製と熱処理	15
2.1 基板洗浄方法	15
2.2 直流スパッタ法	15
2.3 製膜条件	16
2.4 膜厚測定方法	16
2.5 作製試料	19
3.熱処理	20
3.1 装置	20
3.2 熱処理条件	20
第4章 電気抵抗測定	21
4.1 電極の蒸着	21
4.2 結果－抵抗値の温度変化－	22
4.3 室温抵抗値	24
4.4 活性化エネルギーの熱処理温度依存性	26
第5章 X線回折(XRD)	30
5.1 実験装置と測定条件	30
5.2 測定結果	31
5.3 X線回折強度比の熱処理温度依存性	34

第 6 章 光学特性	35
6.1 透過 吸収 反射	35
6.2 透過率測定	37
6.3 吸収係数	38
6.4 光学バンドギャップ	39
第 7 章 レーザー結晶化	42
7.1 装置	42
7.2 結果－透過光強度の過渡現象－	43
第 8 章 まとめ	44
付録	45
参考文献	47
謝辞	49

はじめに

情報の記録技術の一つに相変化記録がある。我々は、相変化材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の結晶化について研究している。相変化材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は、記録の繰り返し回数、速度、密度の点で高性能であり、次世代のメモリー技術の記録層として非常に魅力的な材料である。近年の情報再生技術の著しい発展が相変化記録技術においも記録情報の高密度化を必要としている。それに伴い情報の書き込み、読み込み、消去の高速動作が要求されている。本研究では動作速度の要である結晶化速度の向上を目指し研究している。

第1章 序論

1.1 相変化

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は相変化材料の一つである。ここでいう相変化とは、結晶相とアモルファス(非晶質)相の可逆的相転移のことである。相変化における温度と状態変化の関係を図 1.1 に示した。

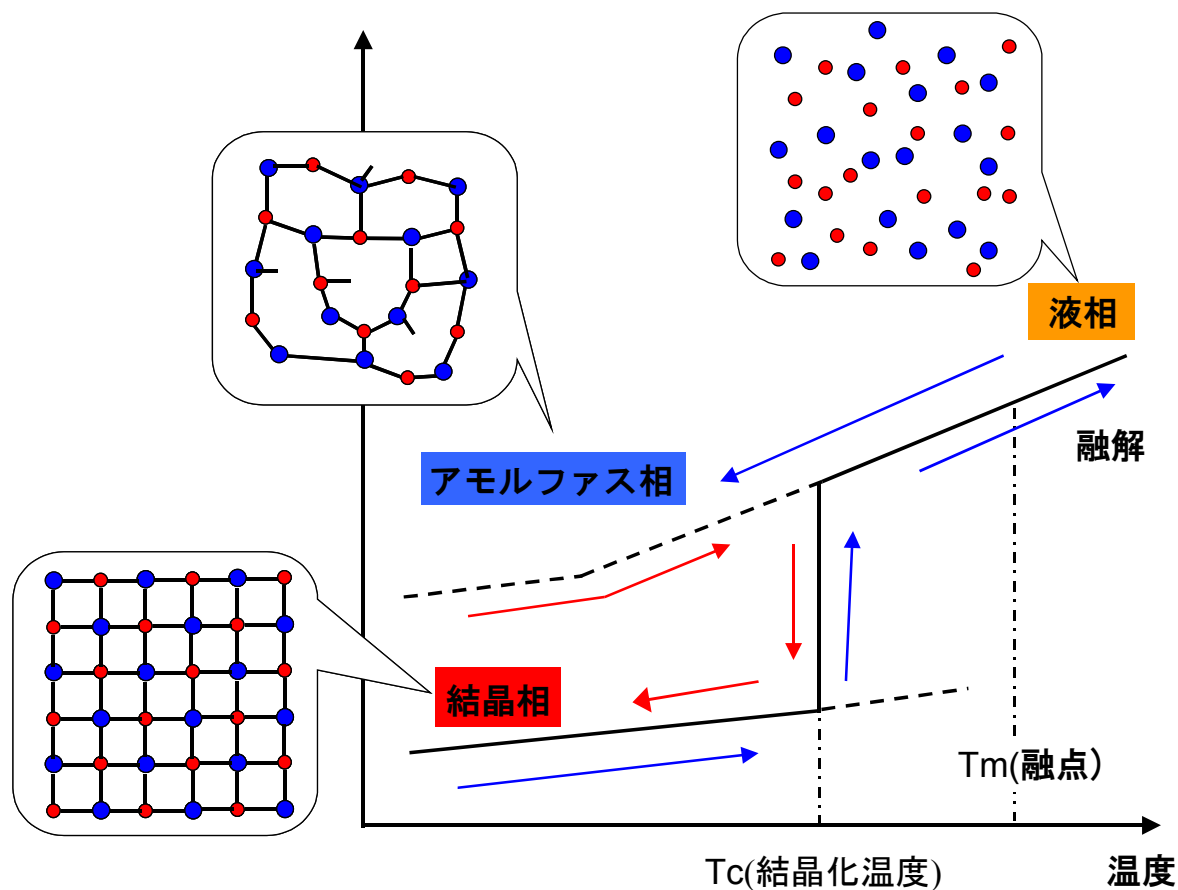


図 1.1 結晶相－アモルファス相の相変化

I 結晶相からアモルファス相へ.

結晶相をアモルファス相に変化させる場合、まず融点 T_m 以上に加熱する。 T_m 以上に加熱すると結晶相から液相に変化する。そして、急に冷却すると結晶相へと固化せずアモルファス相に変化し安定する。この過程はアモルファス化と呼ばれる。

II アモルファス相から結晶相へ

アモルファス相を結晶相に変化させる場合、結晶化温度 T_c まで加熱する。加熱中に結晶核が生成し急激な結晶成長が生じる。この過程は結晶化と呼ばれる。

結晶相とアモルファス(非晶質)相の可逆的相転移は過程 I と II の繰り返しである。レーザーパルス照射によるジュール熱発生を利用して相変化を引き起こすものを「光相変化」、電気パルスによるジュール熱で相変化を引き起こすものを「電気相変化」と呼んで区別している。

1.2 光相変化

図 1.2 に DVD-RAM(Digital Versatile Disc-Random Access Memory)の写真と基本構造図を示した。DVD-RAM は結晶相-アモルファス相の光反射率の差を応用したメモリーで、相変化型光メモリーと呼ばれている。記録層は、相変化材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜で形成されている。通常状態(情報が記録されていない状態)は、結晶状態であり、アモルファス状態の記録マークを書き込むことで情報を記録している。つまり、相変化膜を結晶状態からアモルファス状態へと変化させることで情報を記録している。情報を読み取るには2つの状態(結晶状態とアモルファス状態)の光反射率の違いを利用する。光相変化記録では1つの半導体レーザーの動作条件を変えるだけで、書き込み、消去、読み出しの3動作が出来るのがメリットの一つである。

1)

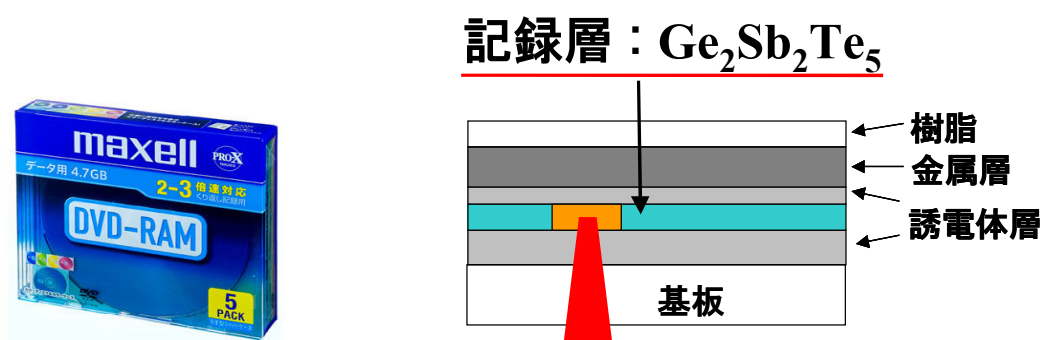


図 1.2 DVD-RAM の写真と基本構造図

光励起された電子-正孔の非輻射再結合による発熱で誘起される相変化膜のバンドギャップエネルギー(DVDに良く使われる Ge-Sb-Te 系材料では、アモルファス状態で1eV 程度)より大きな光子エネルギーの半導体レーザー光パルス(波長 650 [nm]、出力 10 [mW]、パルス幅 10-50 [ns])を照射する。これによって電子が励起され、この電子はフォノンを放出しながら伝導帯の底まで緩和する。さらに電子は、フォノンまたは局在格子振動を励起した後、正孔と非輻射再結合する。これらの過程で発生する格子振動モードが平衡分布になることに対応して、ps から ns の時間スケールで温度上昇が生じる。ここまでの 光子→電子(正孔)→格子 というエネルギーのながれは、レーザー光を照射した領域が結晶でもアモルファスでも、本質的には同じである。

しかし、これ以降は分けて考える必要がある。結晶膜のアモルファス化は、融点以上に加熱し、原子配列が乱れた液体状態を急冷する(融点直下で結晶化する時間をあたえないということ)ことで実現する。これには、強度の大きな短い光パルスを照射する。逆に結晶化は結晶化温度以上に保持し、原子が規則正しく並ぶのを待つ。これによりアモルファス化に比べ、弱くて長い光パルスを照射する必要がある。

1.3 電気相変化

書き換え可能なメモリーには揮発性メモリーと不揮発性メモリーがある。不揮発性は書き入れた情報がいつまでも保存されるのに対して、揮発性は電源を切ると記憶した内容が消えてしまうメモリーである。コンピューターに欠かせない内臓メモリーである DRAM(Dynamic Random Access Memory)は揮発性メモリーに分類させる。また相変化材料を使用した電気メモリーである PRAM (Phase change Random Access Memory)は不揮発性メモリーに分類される。

1.3.1 DRAM

DRAM のメモリセル構造は、スタック構造とトレンチ構造に分類される。これらの構造はともに円筒型の蓄積容量電極をもつ。絶縁薄膜の最大値に物理的な制約をあたえている。図 1.3.1 にモデルを示す。円筒電極の内部に絶縁膜とプレート電極の両方を埋め込まねばならない。絶縁薄膜の厚さを T_i 、加工寸法 F としたときプレート電極が形成できる限界条件は $T_i > F$ である。現在この限界にちかづいており、物理的な厚さの限界を $40 \sim 80\text{nm}$ とすると、DRAM の最大限界は $4 \sim 32\text{G}$ ビットといわれている。また、安定動作の確保のため蓄積容量に制約があるといわれている。²⁾

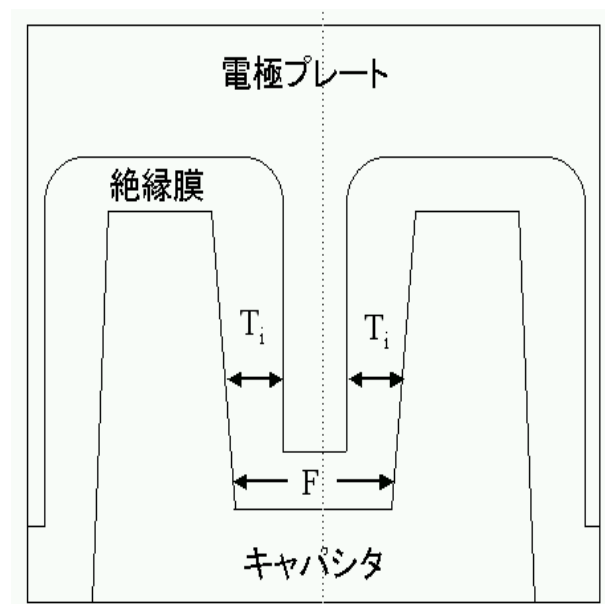


図 1.3.1 DRAM のメモリセル構造(モデル図)
プレート電極が形成可能な限界条件は $T_i > F$

1.3.2 PRAM

結晶相とアモルファス相の電気抵抗差を利用する「相変化電気メモリー」は着目を浴びている。²⁾ 相変化電気メモリーのアイデアは、1968 年に Ovshinsky らによって発表された。³⁾アモルファス状態の Te-As-Si-Ge 系材料に電気パルスの印加を行なうことでスイッチング現象やメモリー効果が現れることが報告されている。スイッチング現象とは、試料にしきい電圧以上を印加することで試料の抵抗が減少することである。ただし、試料にながれる電流がある値以下になると試料の抵抗が元の状態に戻る。一方で、メモリー効果は電流を流し続けなくても試料の抵抗が減少した状態を保持する。⁴⁾

DRAM などの代替となるような、高密度で高速な書き換え可能な不揮発性メモリーへのニーズが高まってきた。これにより相変化電気メモリーの研究が、盛んになっている。さらに、相変化光メモリーに利用されている相変化材料(Ge-Sb-Te 系材料や Ag-In-Sb-Te 系材料)の研究などが発展してきている。⁵⁾ PRAM(Phase change Random Access Memory)は、物質の非晶質状態/結晶状態間の相変化に伴う抵抗率の変化を利用するもので DVD-RAM などの相変化光ディスクと同じカルコゲナイド薄膜を使用する。光相変化とは異なりレーザーの熱に代わって電気パルスのジュール熱で書き込みと消去を行なうメモリーである。カルコゲナイド系金属は非晶質状態では抵抗が高く、結晶状態では抵抗が小さくなるという特性を持つ。非晶質状態と結晶状態の書き換えは印加パルス電圧で制御する。電流によるジュール熱で結晶と非晶質状態の相変化を引き起こしている。ジュール熱による相変化という点では光相変化と同様の原理である。原理的には相変化膜と電極のみでメモリーを構成できる。図 1.3.2 に PRAM の基本構造を示した。

高抵抗の非晶質状態から印加電圧を加え比較的小さい電流を一定時間流し続けると、ジュール熱(融点以下の結晶化温度 T_c)で膜の一部が結晶状態になり、抵抗率が低くなる。また、逆に低抵抗の結晶状態から電圧を上げて比較的大きい電流を流すことで、ジュール熱により融点以上に加熱され結晶が融解する。すぐに電圧を GND に下げることで急冷されて非晶質状態になる。

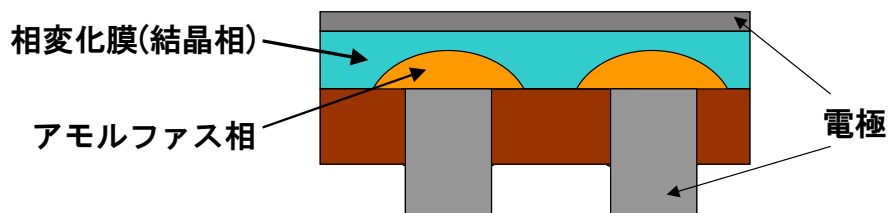


図1.3.2 PRAM素子の基本構造上下の電極にはさまれた相変化膜の状態によって抵抗値が変化し、メモリー素子として動作する。電流によるジュール熱で相変化を引き起こす。7)参照

1.4 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

第1章2節のように、書き換え可能な光ディスク DVD-RAM の記録層に使用されている。カルコゲナイド系合金 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は六方晶系(安定相)に属する3元系化合物である。アモルファス状態の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ はレーザーアニールで NaCl 型の準安定相に結晶化する。また、結晶相の構造対象性が高いことが原子の再配列時間短くし、組成変動が抑制されるため繰り返し回数が多いことが特徴である。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の結晶層は六方晶系の3元系化合物だが、NaCl 構造の準安定相を持つ。アモルファス相からの結晶化では、加えるジュール熱により結晶の構造が変化する。アモルファス相の温度を上げていった時 150°C 付近で NaCl 構造、 300°C 付近で六方晶をとることが知られている。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の膜は構造の変化に伴う密度変化と抵抗率変化も確認されており、六方晶、NaCl、アモルファスの順に密度が高く、抵抗が小さい。⁸⁾⁹⁾ 六方晶の構造を持つ結晶相は NaCl 構造のものに比べ再アモルファス化に必要なエネルギーが大きいと考えられる。

1.4.1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の相変化モデル

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および GeTe の相変化モデルの模式図を示す。結晶相の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と GeTe (図 1.4.1 Crystal) は4つの原子の結合から成る正方形ユニット(4員環)を保持している。結晶相からジュール熱を受け一度液体を経由してアモルファス相に変化する。(図 1.4.1 Stage I, Stage II) アモルファス相の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および GeTe では保持している結合ユニットが異なる。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は正方形の秩序を持った偶数員環ユニットを多数保持して形成される。多くの偶数員環ユニットは、4つの原子の結合から成る正方形ユニット(4員環)を基本構造としているので、わずかな結合の組み替えによって、容易に小さな4員環へと変化できると考えられる。(図 1.4.1 Stage III) すなわち、結晶核が高速に生成し、アモルファスから結晶へと高速に変化することができると考えられる。一方、アモルファス GeTe の場合にはその構造中にかなりの奇数員環を含むため、結晶 GeTe の基本構造である4員環に戻るためには、より多くの結合の組みかえが必要になり、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ほどの高速相変化ができないと考えられている。¹⁰⁾

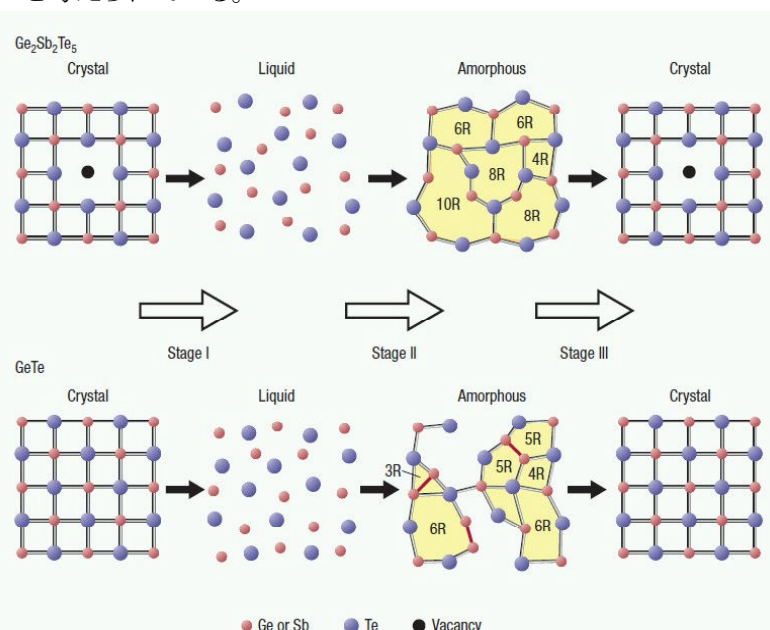


図 1.4.1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および GeTe の相変化モデル 10)参照

アモルファス相で偶数員環ユニットを保持するというのは $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ に固有のものであり、高速変化する相変化材料として利用価値のある材料といえる。(最近の報告(学振第 147 委員会研究会高田氏講演)では偶数員環ユニットと高速結晶化の関係はそれほど強調されていない。)

1.4.2 電気抵抗

図 1.4.2 にアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の抵抗温度依存性を示した。⁸⁾アモルファス状態の結晶化に伴う変化として、150℃付近での抵抗の変化(10^2 オーダー以上)があることがわかる。結晶相とアモルファス相との電気抵抗の大きな違いを利用することで電気メモリーとして動作する。

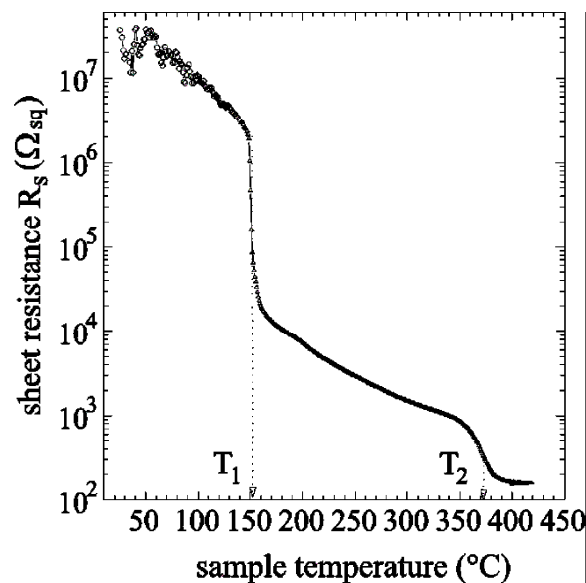


図1.4.2 電気抵抗の温度依存性: 試料は厚さ80 [nm]の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜である。

加熱速度: 51.6 [K/min], T_1 と T_2 は転移温度。温度 T_1 でアモルファス相から結晶相(NaCl構造)、温度 T_2 付近で六方晶構造へ変化する。8)参照

1.4.3 活性化エネルギー

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の結晶構造と電気伝導について考える。GST 相変化材料の原子配列は、格子点に Te と Ge/Sb/Vacancy が交互に配置する fcc 構造をとる。Te 原子の格子の占有率は 100%であるが、Te 原子に隣接する格子点には Ge, Sb 原子または Vacancy(空孔)が入ることになる。図 1.4.3(a)に原子配列を示す。アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ が p 型の電気伝導を示すことがわかっている。¹¹⁾ アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ がなぜ p 型を示すのか、その詳細は良くわかっていないが、Ge と Sb と空孔(Vacancy)がとる原子配置の影響によりエネルギーバンドにアクセプタ準位を形成する可能性がある。

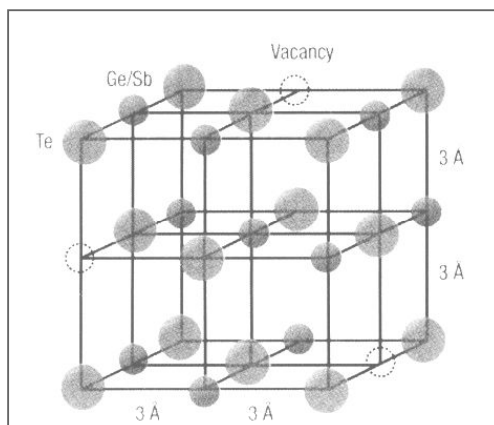


図 1.4.3(a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の原子配列 10)参照

次に一般的な p 型半導体の電気伝導について説明する。ドーパした原子が不純物原子つまりアクセプタとして働き、価電子帯と伝導帯の間にアクセプタ準位というエネルギー準位を形成する。エネルギー帯の構造を図 1.4.3(b)に示す。価電子帯に近いところにアクセプタ準位を描いている。アクセプタが、正孔を放出するのに必要なエネルギーは $E_A - E_v$ であり、価電子帯の上端と伝導帯の下端のエネルギー差よりも小さいので、キャリアは正孔が多数となり p 型半導体となる。

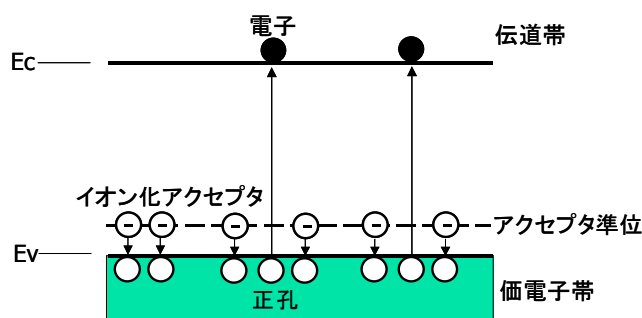


図 1.4.3(b) エネルギー帯の構造

電気伝導に寄与するキャリア密度はマクスウェル－ボルツマン関数をもとに導かれる。

$$F(E) = \exp\{-(E - E_f)/k_B T\} \quad (\text{マクスウェル－ボルツマン関数})$$

k_B はボルツマン定数、 E_f はフェルミ準位と呼ばれ存在確率が 1/2 のエネルギーを意味する。 T は絶対温度である。本実験で用いる $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜は p 型半導体であるので、キャリアは正孔である。キャリア密度は正孔の密度 p で表す。

$$p = N_v \exp\{-(E_A - E_v)/k_B T\} \quad (1.4.1)$$

N_v は価電子帯の有効状態密度で $T^{3/2}$ に比例する定数である。 E_A はアクセプタ準位、 E_v は価電子帯上端のエネルギー準位ここで、式 (2.6a) から伝導率 σ を求めることが出来る。また $\sigma_0 = e\mu_p N_v$ とし伝導率 σ を次のように表す。

$$\sigma = e\mu_p p = e\mu_p N_v \exp\{-(E_A - E_v)/k_B T\} = \sigma_0 \exp\{-(E_A - E_v)/k_B T\} \quad (1.4.2)$$

μ_p は正孔の移動度である。移動度はキャリアがドリフト中(電圧を加えることでキャリアが同じエネルギー帯を移動すること)に受ける衝突によってその大きさが決まる。衝突の要因に(1)格子振動によるもの(2)イオン不純物によるものなどがある。いずれの要因も温度上昇に伴い移動度を小さくする。抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] は伝導度 σ [$\text{A/V} \cdot \text{m}$] の逆数である。また、 $1/\sigma_0 = \rho_0$ とし、抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] を次のように表す。

$$\rho = \frac{1}{e\mu_p N_v} \exp\{(E_A - E_v)/k_B T\} = \rho_0 \exp\{(E_A - E_v)/k_B T\} \quad (1.4.3)$$

$E_A - E_v$ はドナーの種類、濃度によって決まり活性化エネルギー ΔE (activation energy) と呼ばれる。

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T) \quad (1.4.4)$$

1.5 結晶化温度 T_c 以下による微結晶の生成

厚さ 10 [nm] の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜を 80°C で熱処理をした場合、図 1.5 に示したように一部の領域において 5-10 [nm] の微結晶の生成が確認されている。¹⁵⁾ これは $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜に結晶化温度 T_c 以下の熱処理をした場合に、薄膜内に微結晶が生成される可能性を示している。

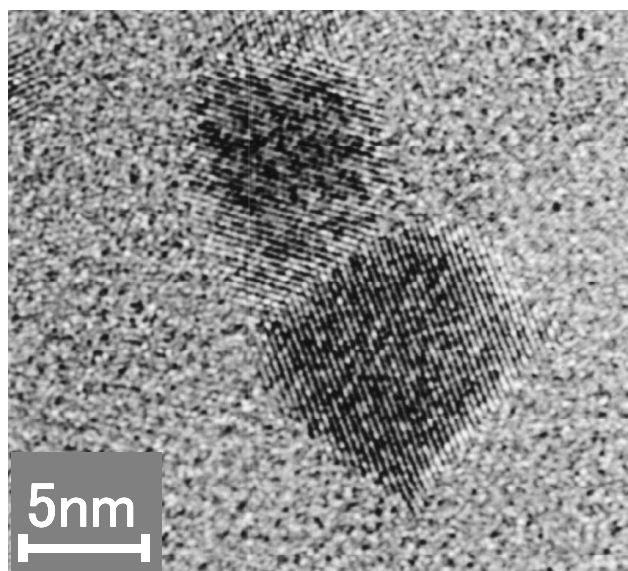


図 1.5 断面 TEM 写真: 厚さ 10 [nm] の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜を 80°C で熱処理したもの。15) 参照

1.6 結晶化(核生成と結晶成長)

ガラスは融液凍結によって作製されるアモルファス物質のことをいう。アモルファス物質での結晶化は、ガラスの結晶化と同様であると考えられている。ガラスの結晶化には結晶核の生成と核の成長が必要である。結晶核が生じなければ結晶は生成せず、結晶成長がおこらなければ結晶化がおこったとは言えない。核生成が起こる温度は一般に結晶成長がおこるより低い。結晶化は結晶核の生成と成長の 2 つの過程に分けて考える。¹⁶⁾

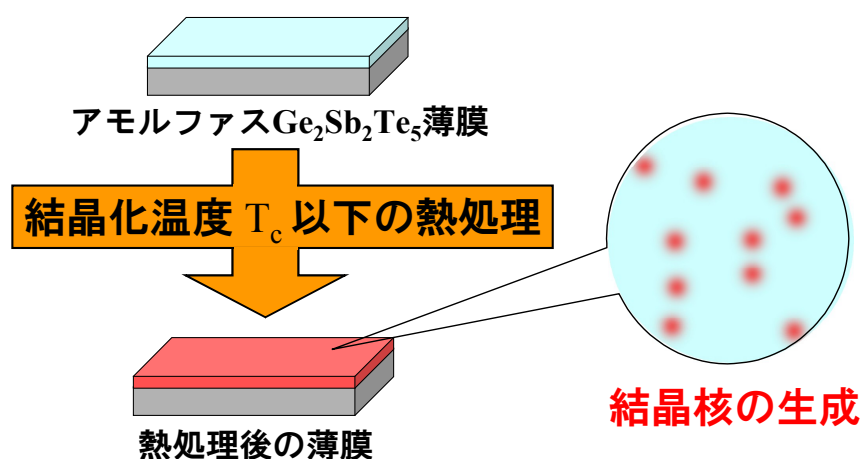
1.7 目的

記録情報の高密度化に伴い高速動作が要求される。情報記録には(記録 読み取り 消去)の 3 種類の動作が考えられる。相変化記録法において、情報の記録と消去速度を決定しているのは結晶化速度とアモルファス化速度である。アモルファス化に要する時間は ~ 10 [ns] であることがわかっている。一方、結晶化に要する時間は ~ 50 [ns] である。つまり相変化メモリーでは動作速度の向上を行なう場合、結晶化時間の短縮が課題となる。

結晶化温度 T_c 以下の熱処理によってあらかじめ結晶核が生成されたアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜を作る。結晶化時間が核生成時間と結晶成長時間の和であることを考えると、熱処理を行ったアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜を用いることで核生成時間を短縮できると考えている。

そこで本研究では結晶化温度 T_c 以下の熱処理によって結晶化時間の短縮が可能かどうか確かめることを目的とする。さらに熱処理によるアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の構造変化、光学特性、抵抗の変化の観測から結晶化機構について詳しく調べる。

$$\text{結晶化時間} = \text{核生成時間} + \text{結晶成長時間}$$



T_c 以下の熱処理によって結晶化時間を短縮可能!?

第2章 試料作製と熱処理

2.1 基板洗浄方法

・使用機器および薬品

超音波洗浄器、セミコクリーン 56 (フルウチ化学株式会社)、精製水(健栄製薬株式会社)、アセトン(和光純薬株式会社)

・洗浄方法

ビーカーにセミコクリーン56を注ぐ。基板をセミコクリーンにひたす。1分間超音波洗浄する。何度か精製水で基盤表面の残留液を流す。ビーカーに精製水を注ぎ、基板をその中に入れる。1分間超音波洗浄する。同様に、アセトンを使用して超音波洗浄する。基板を取り出し乾燥させる。

基板を洗浄液から取り出すとき、基板表面と液体の界面とが垂直になるように取り出す。これを行なうことで、基板表面の残留液を減らすことができる。⁽¹⁷⁾

2.2 直流スパッタ法

アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜は直流スパッタ法で作製した。直流スパッタ法は薄膜を作製する最も簡単な方法である。真空槽全体を放電管としてその中にアルゴンガスを封入する。電極間に高電圧をかけるとアルゴンがプラズマ化する。陽極と陰極の2極間にグロー放電を起させる。アルゴンイオンによってターゲットが叩き出される。プラズマは電氣的に中性なため、たたき出された粒子との衝突はない。また、絶縁物のスパッタはできない。

図 2.2 に実験装置の構成図を示した。真空槽の中に陽極(下部)と陰極(上部)がある。陰極にはターゲット、陽極には基板をのせる。まず、油回転ポンプで真空槽を粗引きし、油拡散ポンプで 1 mPa 程度まで真空引きを行なう。十分真空引きをした後、Ar を導入し、電極間に高電圧を印加する。電極間にグロー放電が起こり、ターゲットのスパッタが始まる。

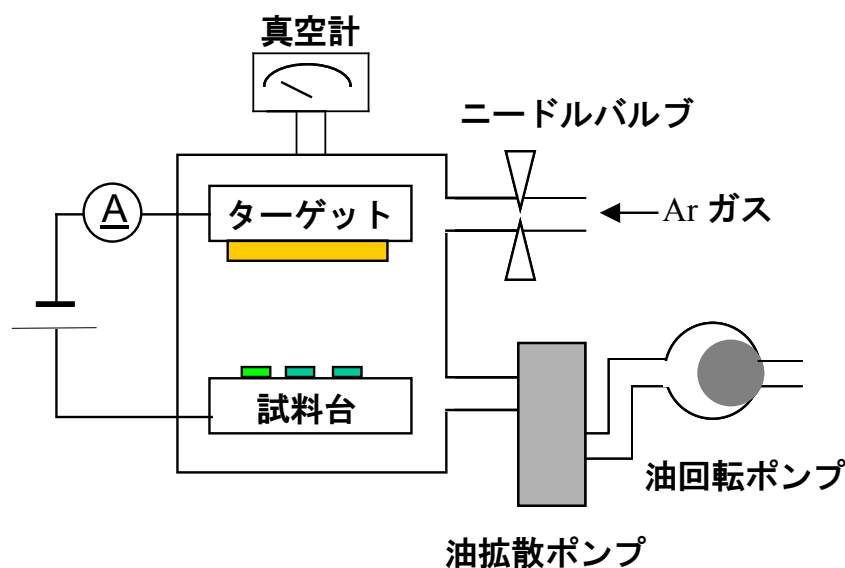


図 2.2 直流スパッタ装置の構成図

2.3 製膜条件

直流スパッタ法を使用して、基板にアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を堆積させる。実験別に基板を変えるため、一度に 3 種類の基板にアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜を堆積させた。基板は、スライドガラス基板(S1126)、Si(100)基板、石英基板である。製膜条件を以下に示す。膜厚レートは測定した膜厚を放電時間で割ったものである。

製膜条件

出力	2.6 [kV], 0.5 [mA]
Back pressure	1 [mPa] 以下
Ar ガス圧力	6 [mPa]
製膜レート	4.2 [nm/min]

真空槽内の空気をアルゴンガスで置換後、6 時間以上の真空引きを行なう。スパッタ中、温度上昇による結晶化を防ぐため、堆積速度をできるだけ抑える必要がある。直流スパッタ法でのアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の作製をイオン電流 ≤ 1 [mA] の条件下で行なった報告¹⁾もあったことから、出力の電流設定値は 0.5 [mA] に固定することにした。電流値 0.5 [mA]、印加電圧が 2.4 [kV] 以上となる条件下で Ar ガス圧力を調節する。

ターゲット交換後、製膜に使用する予定の出力条件よりも大きい出力で、スパッタを行なう。目安として、出力 2.8 [kV], 1.5 [mA] 以上で、3 時間以上のスパッタを行なう。この際、出力の上げすぎによる電源の強制停止に注意する。

2.4 膜厚測定方法

・触針法による平均膜厚測定 装置は、Talystep (Taylor-Hbson) を使用した。・基板にあらかじめ油性マジックでマスクを作る。直流スパッタ法で薄膜を堆積させた試料をアセトンで洗浄すると、油性マジックがアセトンに溶解出す。これによって薄膜と基板に段差ができる。薄膜表面と基板表面の差を触針法で測定した。油性マジックを使用したマスクの断面評価を行なうため、原子間力顕微鏡(AFM)を使用し薄膜断面を観測した。

2.4.1 原子間力顕微鏡(AFM)

図 2.4.1 に装置全体の概略図と表面観測の原理図を示す。原子間力顕微鏡(AFM)は、図 2.8 の原理図のように探針先端と試料表面との間に働く原子間力をカンチレバー(非常に小さい板バネ)の変位から測定し、制御系でフィードバックしつつ探針を表面に沿って走査することで表面の画像を得る装置である。カンチレバーの変位の測定にはレーザーを使用する。レーザー光をカンチレバー背面に斜めに入射させ、カンチレバーの変位による反射角の変化を四分割フォトダイオードに入射する光強度の変化として検出する。これを光てこ法という。

AFM の表面走査の動作方式は、大別して 3 つに分けられる。

- ①探針を試料表面に接触させ、カンチレバーの変位から表面形状を測定する接触方式。
- ②探針を試料表面に周期的に接触させ、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定するタッピング方式。
- ③探針を試料表面に接触させずに、カンチレバーの振動周波数(あるいは振動振幅)の変化から表面形状を測定する非接触方式。

である。⁽¹⁸⁾ 本実験では、より確実に表面像を捉えるために①接触方式を用いた。探針を接触させることで表面形状を変えてしまう恐れがあるので、予備実験を行い表面形状に影響の無いようにカンチレバーのたわみ量を調節している。用いた AFM 装置は SPA400(エスアイアイ・ナノテクノロジー)である。

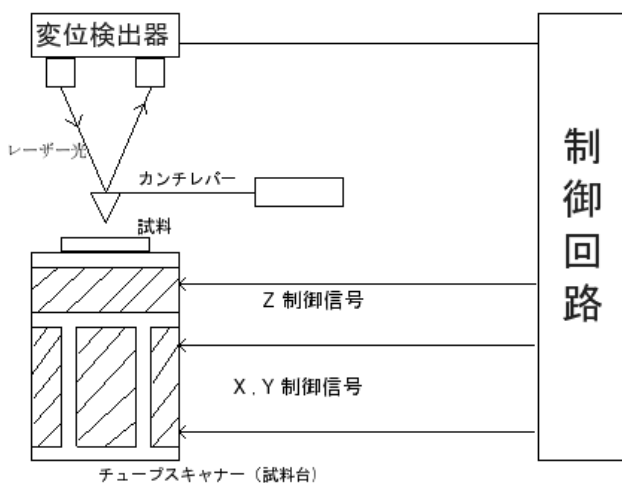


図 2.4.1(a) 装置全体図

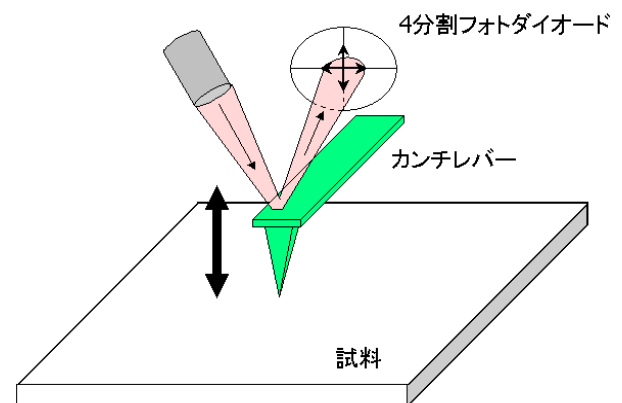


図 2.4.1(b) カンチレバーの変位検出(光てこ法)

2.4.2 AFM による膜厚の測定方法

端針の走査範囲は $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ である。図 2.4.2 に AFM による表面画像と側面図を示した。AFMでの膜厚測定は触針法に比べ走査範囲が狭い。AFMと触針法での膜厚測定結果は、数十 nm オーダーで良い一致を示している。

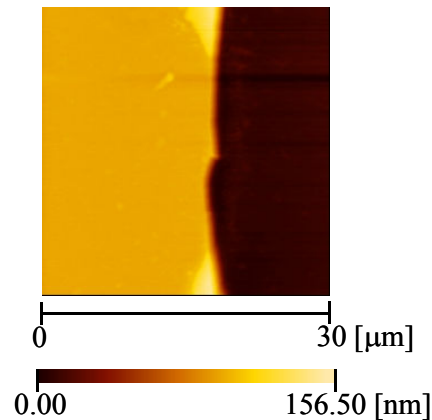


図 2.4.2(a) アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の AFM による表面画像: 走査範囲は一辺が $30\mu\text{m}$ である。濃淡による高さの縮尺を添えてある。

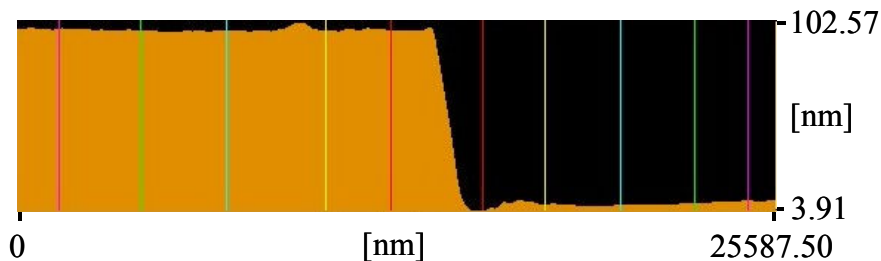


図 2.4.2(b) AFM による薄膜の側面図: 図右側が油性マジックのマスクによって削られた部分を表している。表示されている縦線を利用することで、指定ポイント (2 本 1 対) の高低差、距離、角度差を自動計算することができる。

Talystep (Taylor-Hbson) を使用した触針法で、多点膜厚測定を行なう。測定膜厚の平均を本研究の膜厚と定義している。

2.5 作製試料

実験によっては異なる試料を使用しているので、作成条件によって試料に番号付けを行なっておく。表 2.5 に作成条件による分類を示す。

試料 No.	No.1	No.2	No.3
作製日時	2008/12/25	2009/04/13	2009/11/26
基板	石英、スライドガラス	石英、スライドガラス	石英、Si(100)、スライドガラス
出力	2.5 [kV], 0.5 [mA]	2.6 [kV], 0.5 [mA]	2.4 [kV], 0.5 [mA]
Back pressure	1 [mPa] 以下	1 [mPa] 以下	1 [mPa] 以下
Ar ガス圧力	6 [mPa]	6 [mPa]	6 [mPa]
スパッタ時間	30 [min]	200 [min]	40 [min]
膜厚	140 [nm]	850 [nm]	200 [nm]
製膜レート	4.7 [nm/min]	4.2 [nm/min]	5.0 [nm/min]

表 2.5 作製試料の分類

3.熱処理

3.1 装置

熱処理は自作の電気炉を使って行なった。熱処理装置の構成図と写真を図 3.1 に示した。加熱装置は筒状の金属に銅線を巻いたものである(半田ごてのヒーター)。加熱装置の内径よりわずかに小さい外径の PIREX 試験管を加熱装置に挿し込んでいる。試験管内には 10cm のアルミ板を入れ、アルミ板の上に試料をのせられるようになっている。アニール中、試料はアルミ板にのせるだけで固定しない。PIREX 試験管内は Ar ガスを循環させている。温度測定にはアルメルクロメル熱電対を使用した。先端が試料表面に接するようにアルミ板に固定されている。炉内の温度制御はデジタル調節器(CHINO DZ3000)を使用して行った。アルメルクロメル熱電対からの電位差情報をデジタル調節器(CHINO DZ3000)にフィードバックし調節器でスライダック電源の出力を制御している。これによって電気炉にながれる電流を制御している。

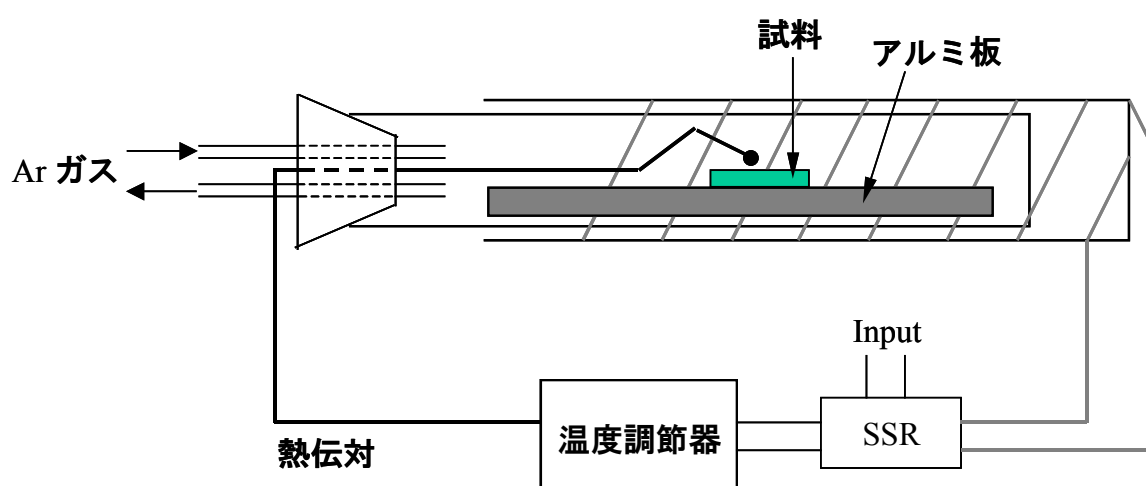


図 3.1 熱処理装置の構成図

3.2 熱処理条件

昇温速度:1 [°C/min]

降温速度:1 [°C/min]

温度保持時間:30 min

熱処理温度:80°Cから 210°Cの間から任意に選択した。

100°Cの熱処理の場合

100°Cの熱処理を行なう場合、室温 20°C(日によって異なる)から 100°Cまで 1 [°C/min]の速度、つまり 80 min で温度を上げていく。次に 100°Cで 30 min 保持する。そして 100°Cから 1 [°C/min]の速度で冷却して熱処理は終了となる。

第4章 電気抵抗測定

試料は作製条件 No.2 (表 2.51) でスライドガラス基板に作製したものを使用した。薄膜の上に Au 電極を蒸着し、導線を銀ペーストでつないだ。80°C、100°C、120°C、160°Cの熱処理を順に行なった。熱処理中、試料に一定電圧 (0.1 [V]) を印加し続け電流値の測定を行った。電流値の測定には2端子法を使用した。電圧印加および電流値の測定にはデジタルエレクトロメーター (Advan R8252)を使用した。

4.1 電極の蒸着

電気抵抗を測定するため試料に Au 電極を蒸着させた。Au 電極の蒸着には真空蒸着器を使用した。真空蒸着で試料に電極を蒸着する際、試料にマスクをのせギャップを構成する。図 4.1 に真空蒸着器の構成と作成した試料形状を示した。真空蒸着の際に使用したマスクの幅を電極間距離(ギャップ長)としている。電極材料は Au、マスクは直径 0.175 [mm]の導線を使用した。

真空槽内を排気後、モリブデンボートに電流を流し電極材料 Au を加熱する。電極材料は気圧の低下により沸点が低くなっているため蒸発し、マスクをかけた試料に付着する。薄膜上に電極を作製することができる。銀ペーストを使用し、電極の上に導線を接着する。図 4.1(b)のような電気抵抗測定用の試料を作製した。

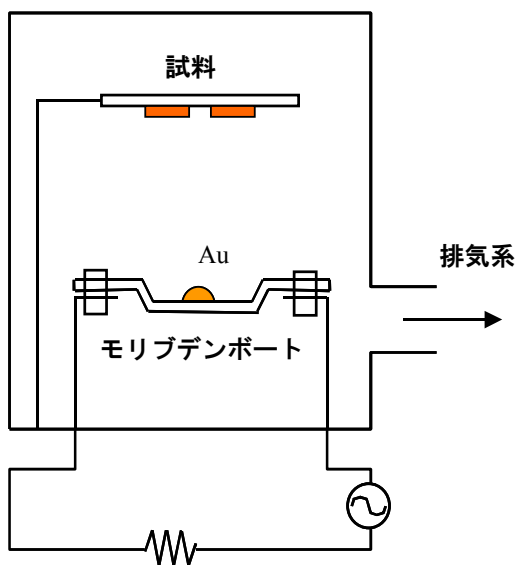


図 4.1(a) 真空蒸着器の構成

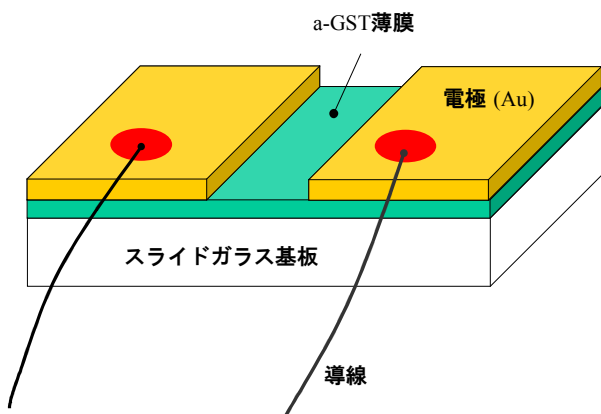


図 4.1(b) 試料の構成

ギャップ長: 0.175 [mm]

ギャップ幅: 4.5 [mm]

膜厚: 850 [nm]

4.2 結果－抵抗値の温度変化－

熱処理中、試料に一定電圧 0.1[V] を印加しつつ電流値を観測する。抵抗値の温度変化の結果を図 4.2 に示す。

図 4.2(a) 80℃の熱処理

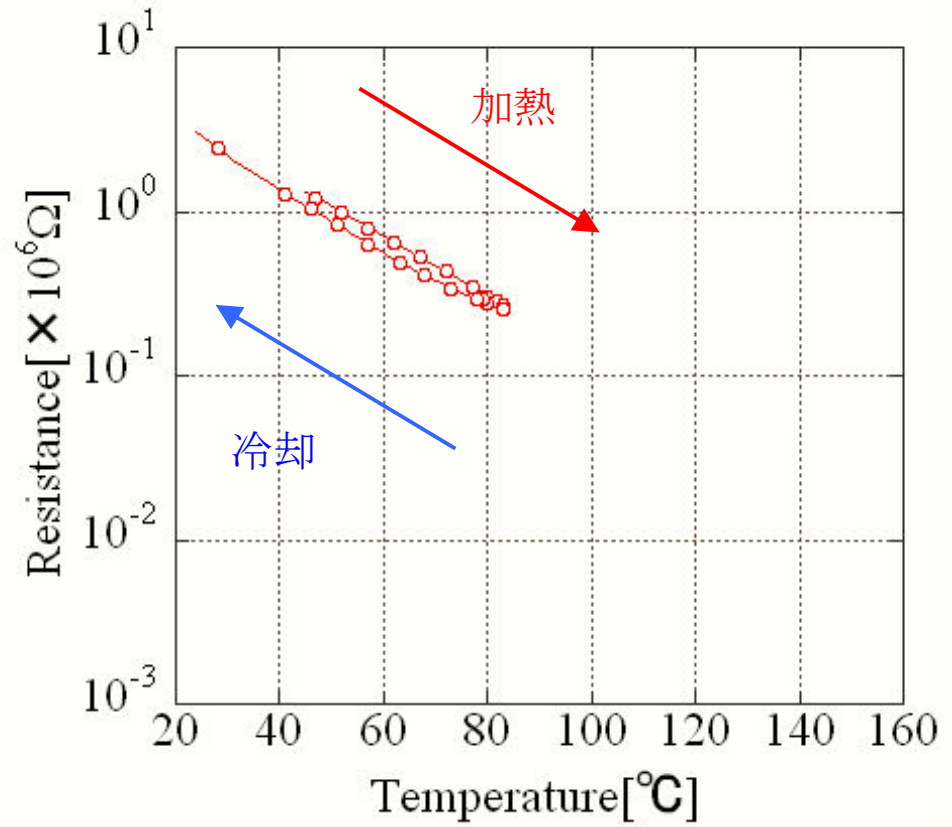


図 4.2(b) 100℃の熱処理

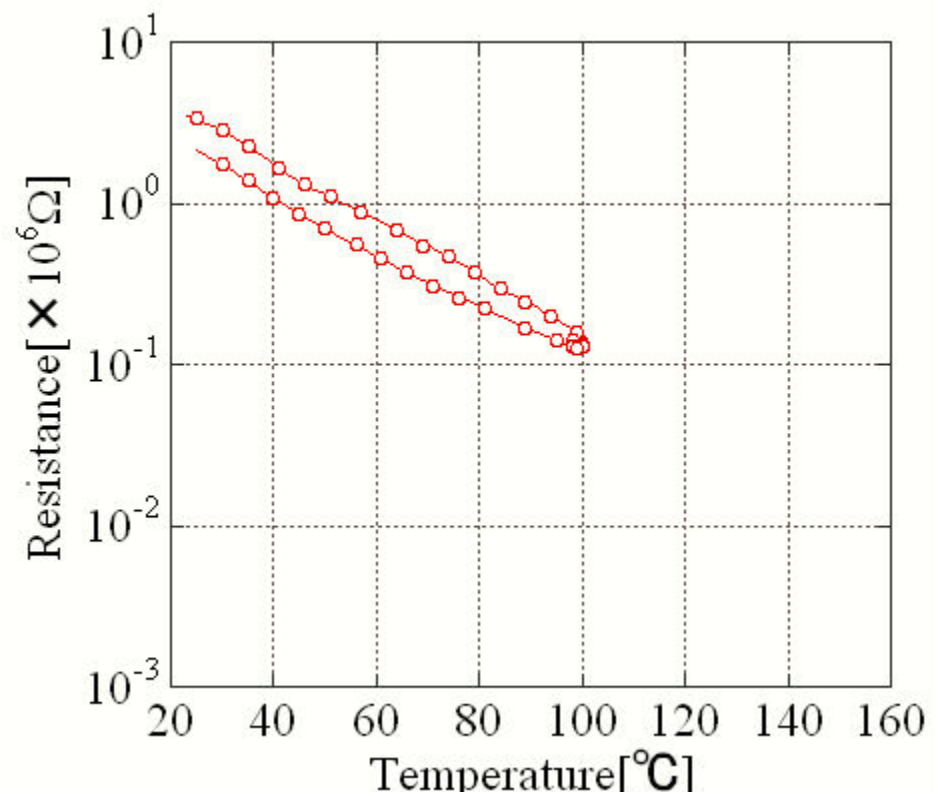


図 4.2(c) 120℃の熱処理

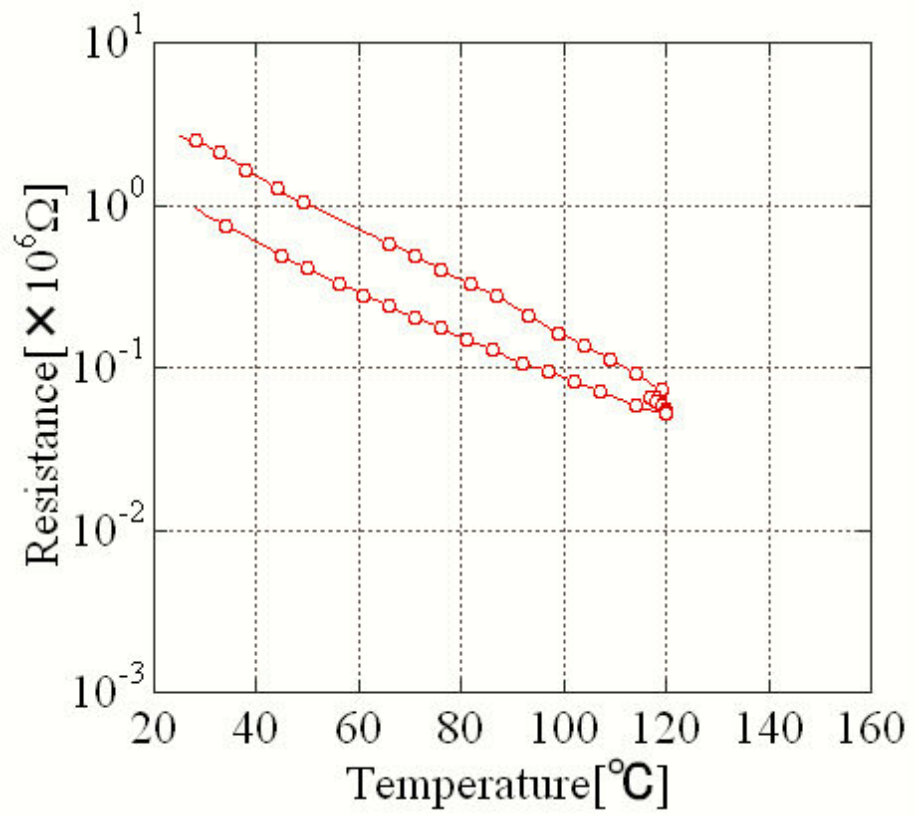
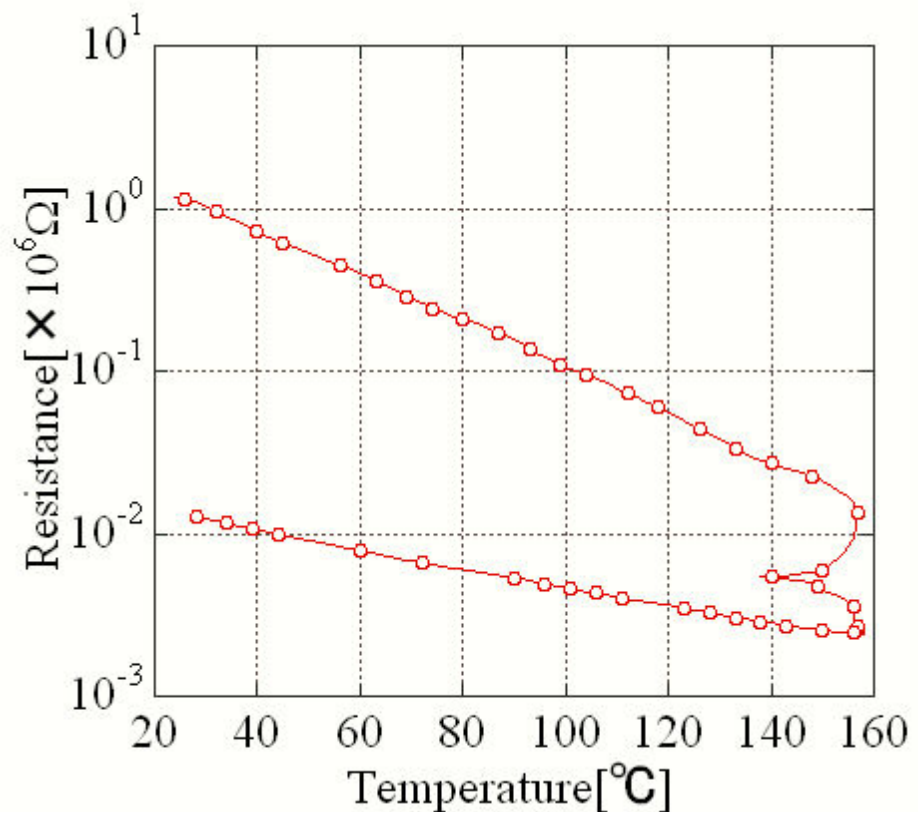


図 4.2(d) 160℃の熱処理



4.3 室温抵抗値

室温の抵抗値を次のように設定する。冷却段階で $50\text{ }^{\circ}\text{C} \Rightarrow 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間に測定された抵抗値を使い近似曲線を描く。

- ① 横軸 $10^3/T\text{ [1/K]}$ 縦軸抵抗 $R\text{ [}\Omega\text{]}$ でデータ点のプロットを行なう。下図 4.3(a)
- ② 近似曲線の関数は $R=M_0\exp(M_1 1000/T)$ を使用する。データ点から M_0 と M_1 が導出できる。
- ③ 室温(29°C)すなわち $T=302\text{ [K]}$ での $R(T)$ を室温抵抗とする。

図 4.3(a)に縦軸:抵抗値、横軸: $1000/T\text{ [1/K]}$ のグラフを、図 4.4(b)に縦軸:常温抵抗値、横軸:熱処理温度となるグラフを示した。

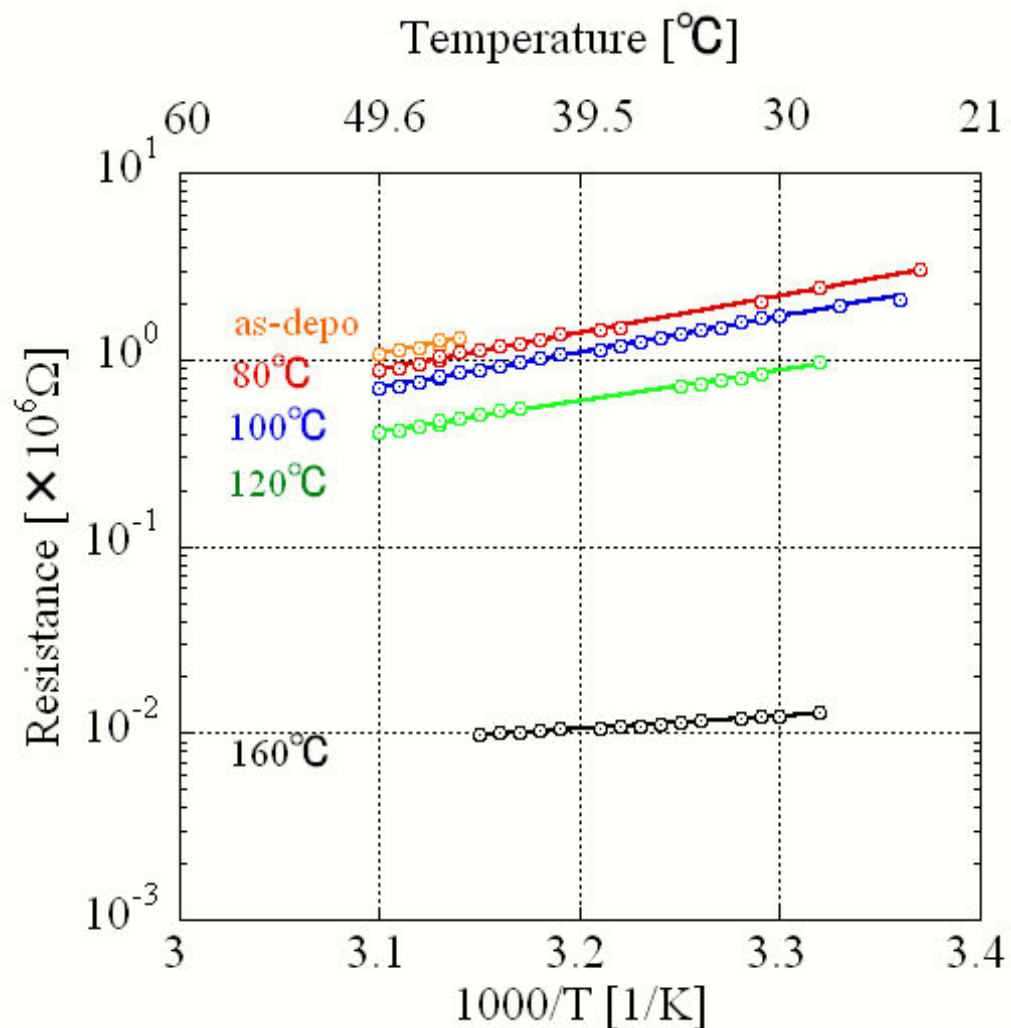


図 4.3(a) 抵抗－ $1000/T$ グラフ

データ点と指数近似曲線が描かれている。上から as-depo, 80°C , 100°C , 120°C , 160°C の熱処理を行った試料の電気抵抗である。冷却段階の 50°C から 24°C の間に測定した抵抗値を使用している。as-depo.は 80°C の熱処理における加熱段階の抵抗値を使用している。

図 4.3(b)に抵抗値の熱処理温度依存性を示した。結晶化温度 180℃以下で、電気抵抗の低下を確認した。

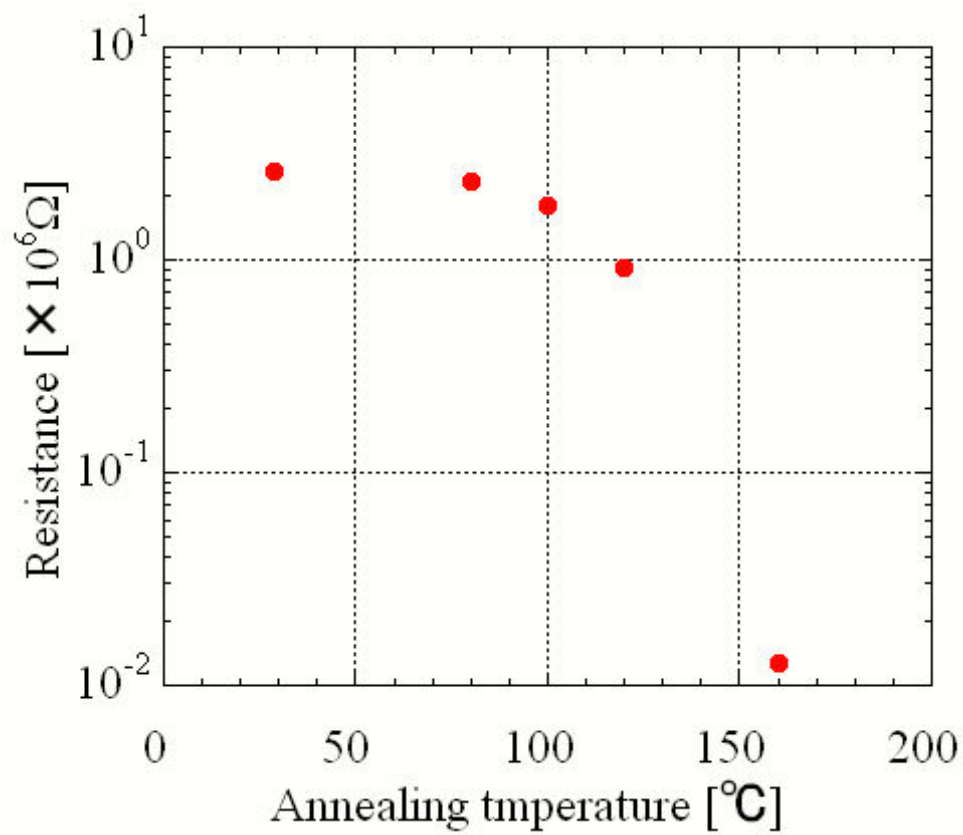


図 4.3(b) 熱処理による常温抵抗の変化

抵抗の熱処理温度依存性を示した。

データ点は室温(29℃)での抵抗値。

4.4 活性化エネルギーの熱処理温度依存性

電気抵抗 R [Ω] と抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] の間には次のような関係がある。

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (4.1)$$

A は伝導面積で A [m^2] =(ギャップ幅)×(膜厚)、 L は(ギャップ長)である。

まずは式 4.1 を使用し抵抗 R [Ω] を抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] とする。横軸: $1000/T$ [$1/\text{K}$]、縦軸: 抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] のグラフを図 4.4.1 に示した。

それぞれ冷却段階の熱処理温度から室温(29°C)までのデータ点を使用し、最小二乗法による指数近似曲線を描く。図 4.4.2 にデータ点と近似曲線を示した。

式 4.1 より、指数近似式 $\rho = \rho_0 \exp[M_0(1000/T)]$ の M_0 が $\Delta E/(k_B \times 10^3)$ に相当する。これにより活性化エネルギー E_Δ を導出する。図 4.4.3 に活性化エネルギーの熱処理温度依存性を示した。

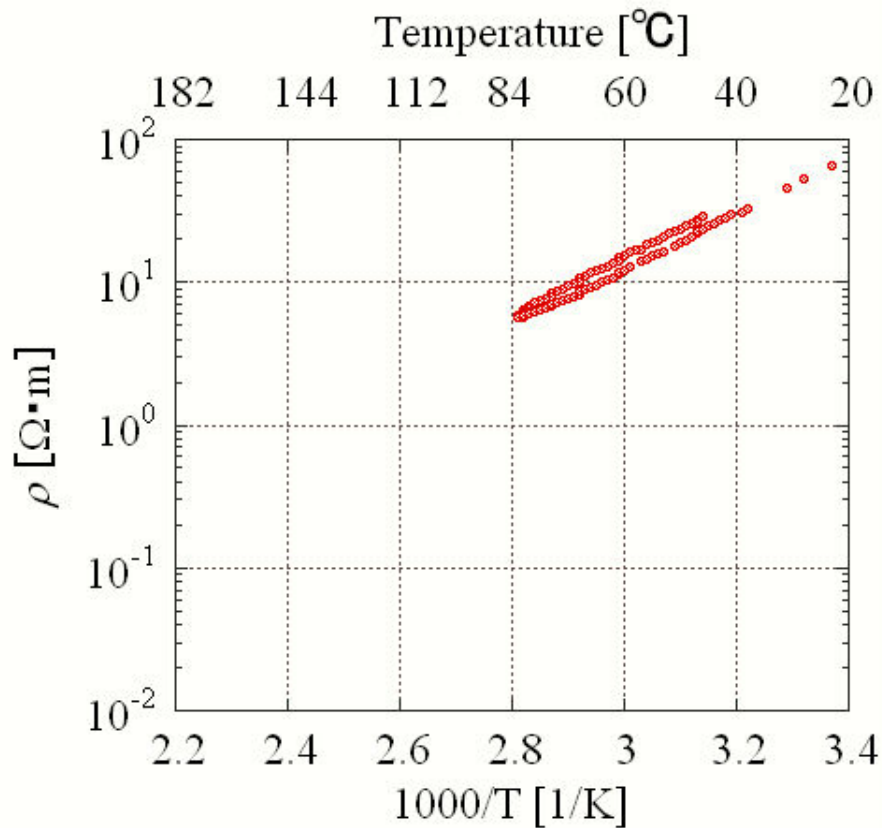


図 4.4.1(a) 抵抗率の温度依存性 (80°Cの熱処理)

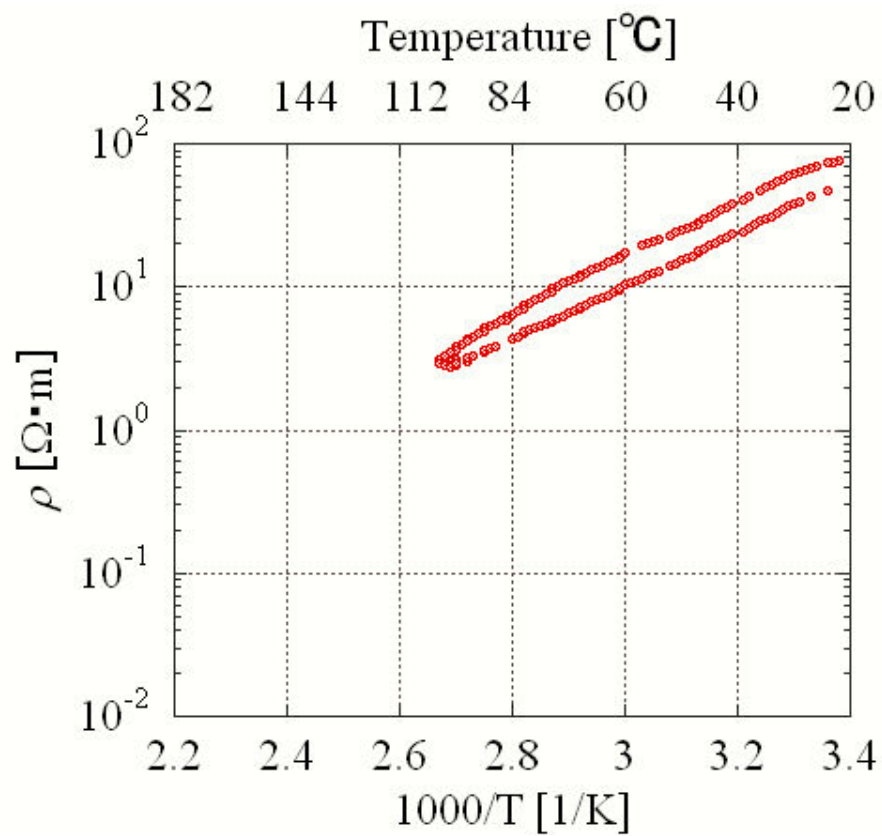


図 4.4.1(b) 抵抗率の温度依存性 (100°Cの熱処理)

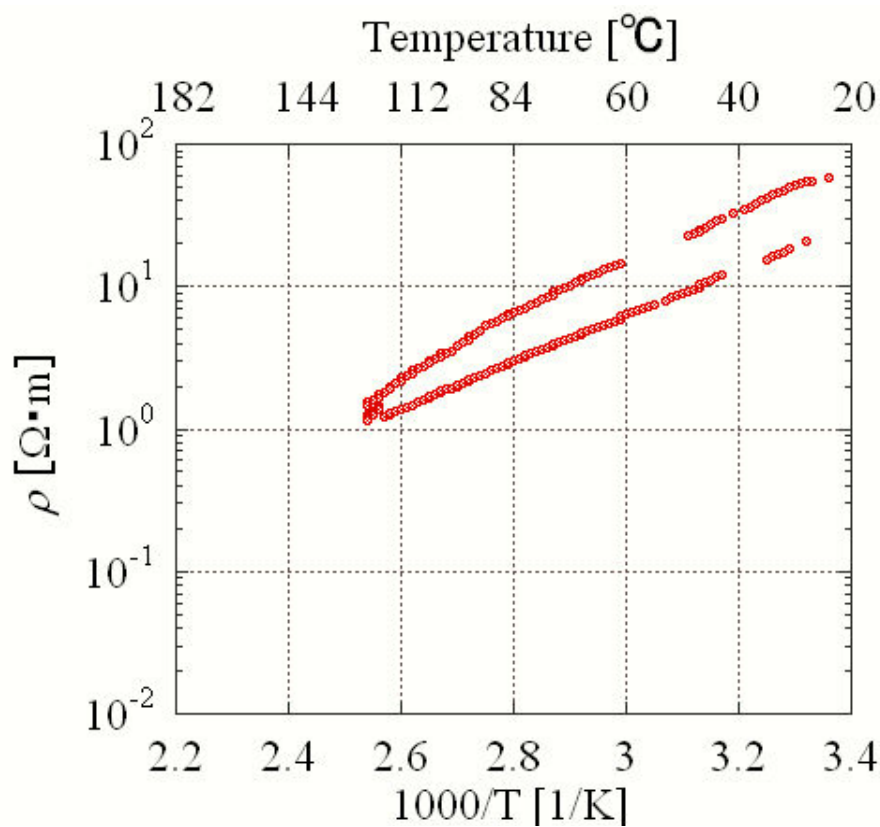


図 4.4.1(c) 抵抗率の温度依存性 (120°Cの熱処理)

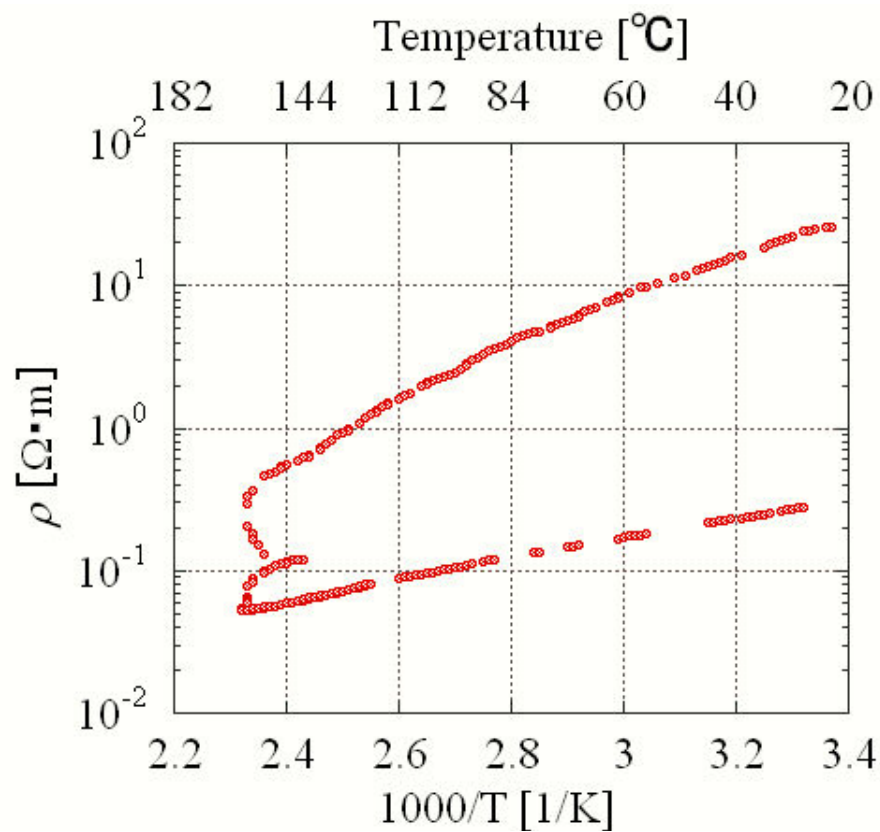


図 4.4.1(d) 抵抗率の温度依存性 (160°Cの熱処理)

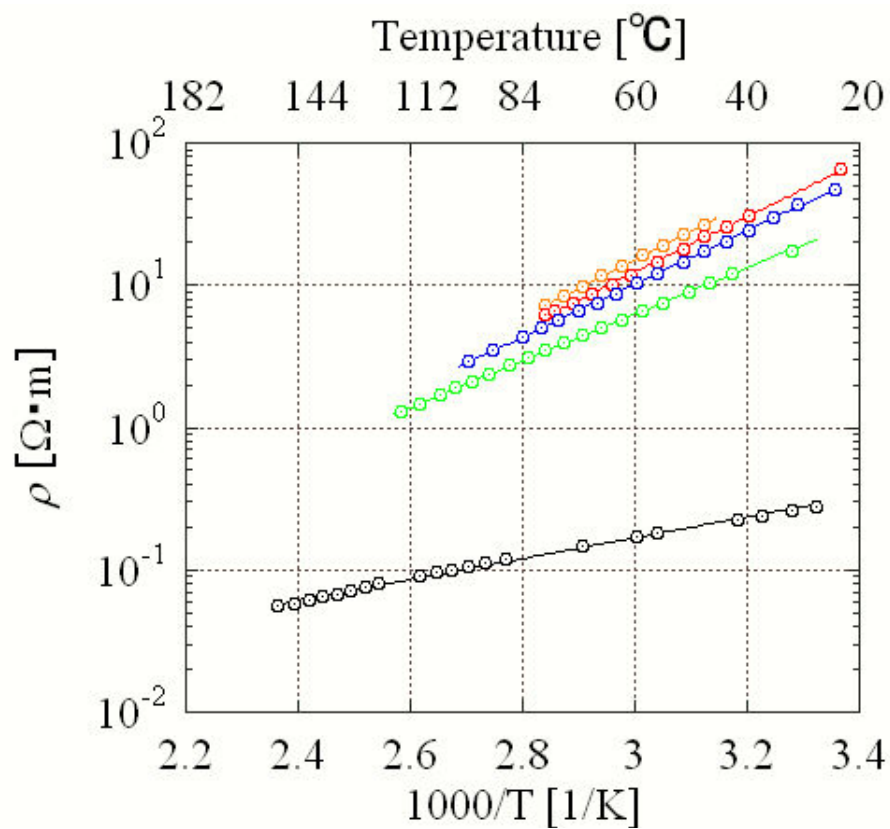


図 4.4.2 冷却時のデータ点と指数近似曲線

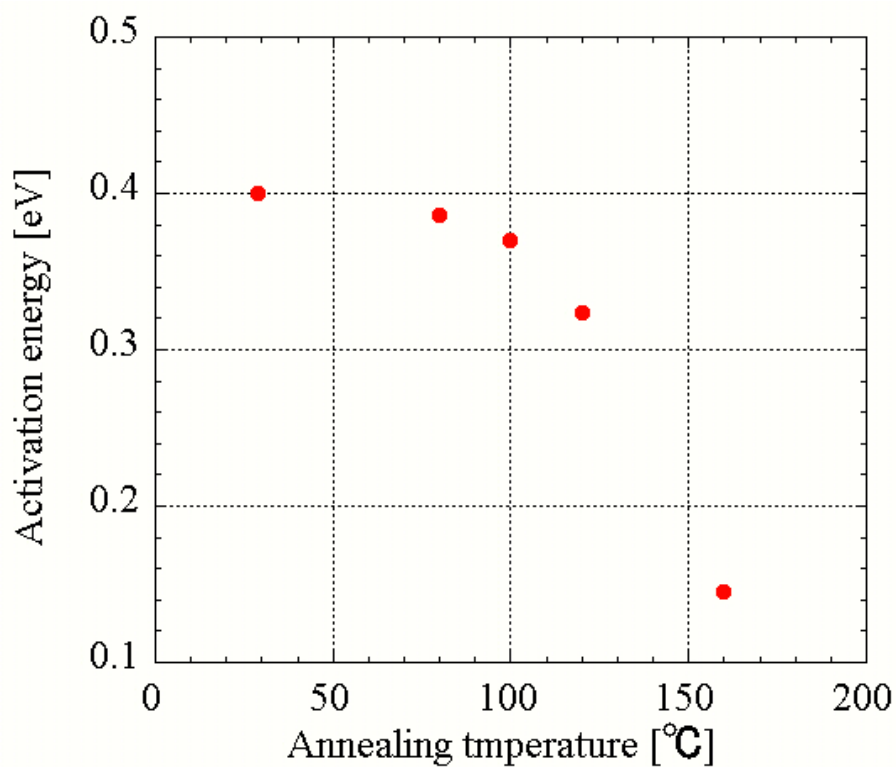


図 4.4.3 活性化エネルギーの熱処理温度依存性

第5章 X線回折(XRD)

5.1 実験装置と測定条件

測定は、理学電機株式会社製のX線回折測定装置、X線源(Cu管球)を用い、測定方法は α - β 法を用いた。X線回折(XRD)測定装置の構成図を図5.1(a)、測定条件を図5.1(b)に示した。

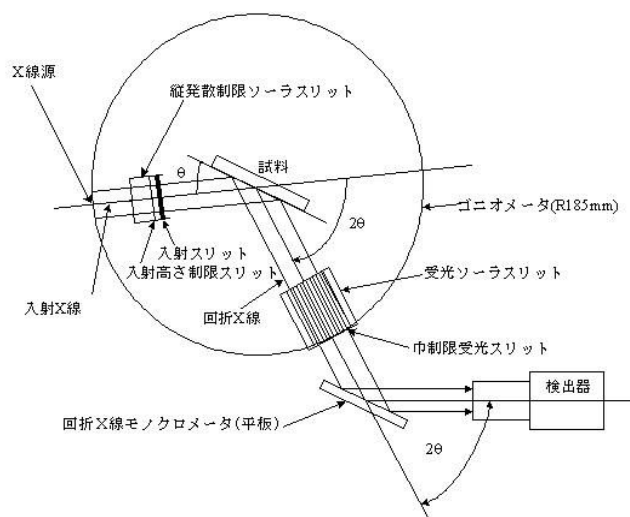


図 5.1(a) X線回折測定装置の構成図

測定モード	連続
X線管球	Cu
X線波長	1.5406 Å
管電圧	45 kV
管電流	35 mA
走査速度	0.6 °/min
サンプリング幅	0.05 °
入射高さ制限スリット	5.00 mm
入射スリット	0.15 °
散乱スリット	なし
幅制限スリット	8 mm
測定範囲 2θ	20.00 ° ~ 80.00 °
固定角	0.75 °

図 5.1(b) X線回折測定条件

90℃, 120℃, 150℃, 180℃, 210℃の熱処理を行なった試料の内 90℃, 150℃では走査速度が 0.6 [°/min] であるのに対して as-depo, 120℃, 180℃, 210℃では走査速度 0.1 [°/min] である。試料は作製条件 No.3 (表 2.51) で Si(100)基板に作製したものを使用した。

5.2 測定結果

アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ に 90°C , 120°C , 150°C , 180°C , 210°C の熱処理を行い、X 線回折測定を行なった。図 5.2.1 に X 線回折の測定結果を示す。図 5.2.2 に X 線回折のピークパターンを示す。また、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶の X 線回折パターンを図 5.2.2 に示した。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶の X 線回折と測定結果を比較すると、熱処理温度 180°C , 210°C の熱処理を行なった試料で (111) (200) 結晶ピークパターンを確認できた。このことから本研究で用いたアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の結晶化温度を 180°C と判断した。

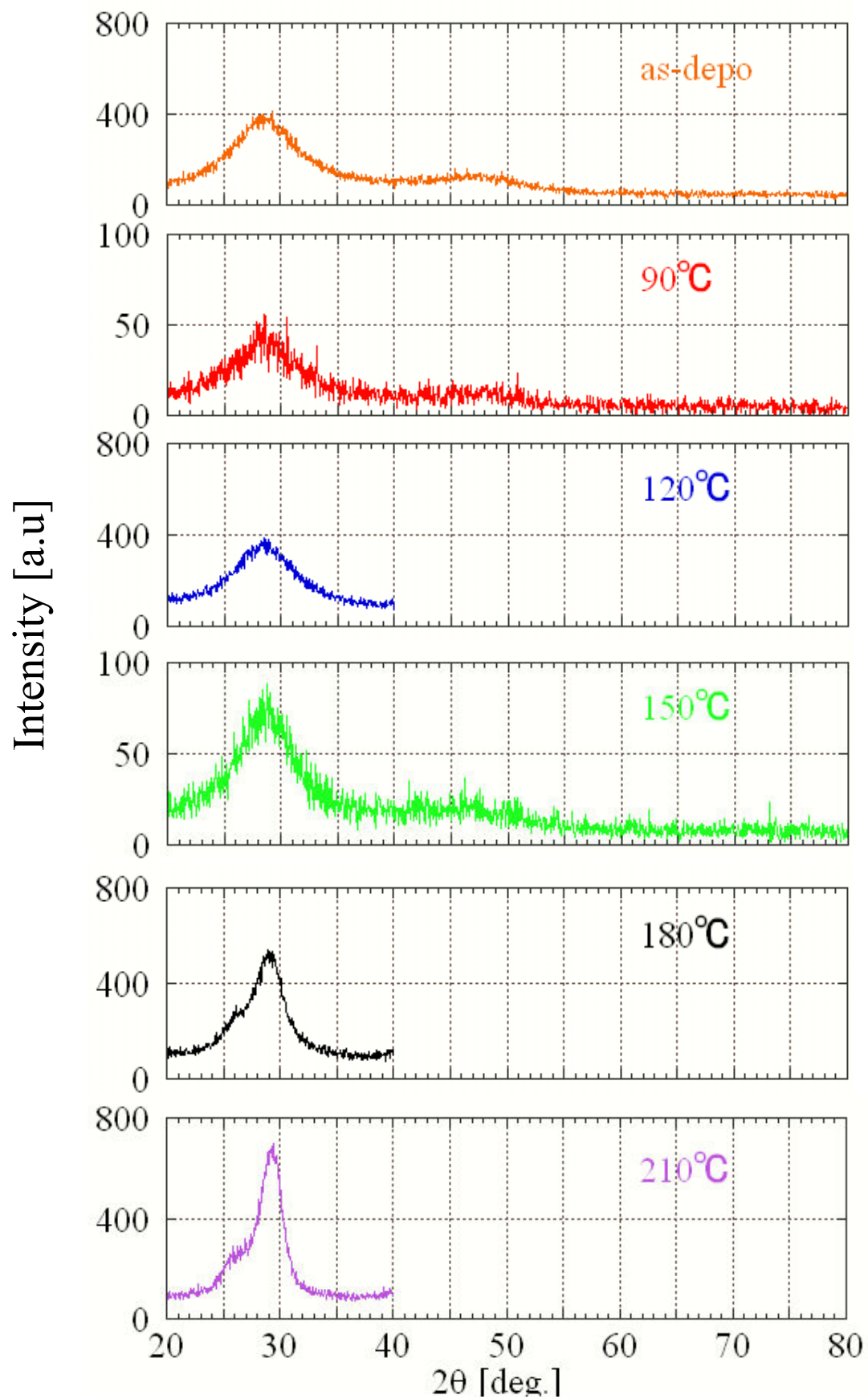


図 5.2.1 as-depo、90°C、120°C、150°C、180°C、210°Cの熱処理を行なった試料の X 線回折測定の結果:前節でしめしたように 90°C、150°Cの場合だけ測定条件が異なる。このため、強度の大きさが異なる。

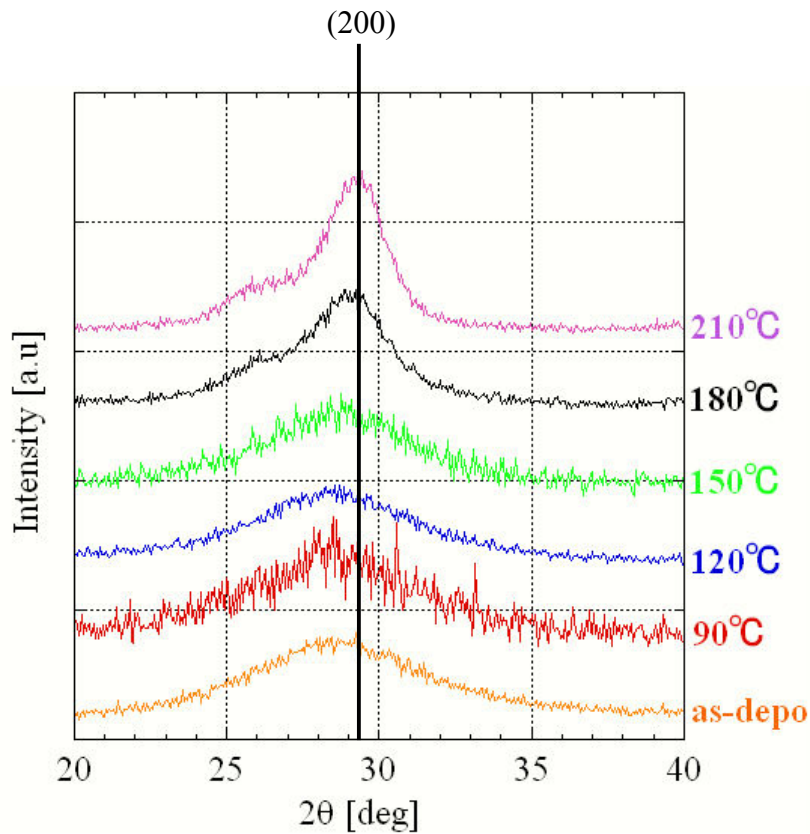


図 5.2.2 X 線回折パターン

回折パターンの変化にのみ着目したいので、強度をずらして描画してある。横軸は 2θ で 20° から 40° まで示す。図 5.2.3 に報告されている $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶(Cubic)の X 線回折パターンを示した。⁸⁾ 図 5.2.3 に $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶(Cubic)の X 線回折パターンを示した。これに対しアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の X 線回折パターンは 28.5° 付近にハローピークを示した。アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のハローピークが熱処理によって変化するのではないかと考えた。

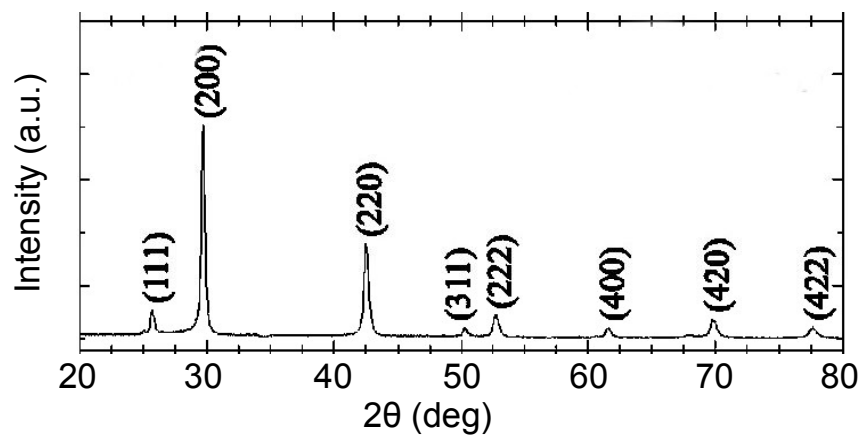


図 5.2.3 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶の X 線回折パターン 8)参照

5.3 X線回折強度比の熱処理温度依存性

第5章2節では、X線回折の熱処理温度依存性の実験結果を示した。結晶化をより精密に評価することを目的に、測定条件の異なる結果の比較できる特殊な解析を行った。回折強度にできるだけ手を加えることなく、全ての試料に共通の操作を行なえる方法である。

図5.3.1に210℃の熱処理を行なった試料のX線回折測定結果を示す。PDFデータ¹⁹⁾より結晶状態(NaCl構造)において(200)での回折ピークが29.6°である。図5.3.1において29.4°付近で結晶性の鋭いピークが確認できる。この結果は図5.2.3とも良い一致を示し、29.4°付近の信号は(200)回折ピークと考えられる。また、図5.3.1の27°付近に弱い信号が観測され、図5.3.1との比較から(111)回折ピークと判断できる。

次に以下の手順でX線回折強度比を算出した。20.0°–21.0°と39.0°–40.0°で測定された強度の平均を20°から40°でのバックグラウンド強度とした。そして、28.9°–29.9°(29.4° ± 0.5°)での平均強度と上記で定めたバックグラウンド強度との比をX線回折強度比とする。図5.3.2にX線回折強度比の熱処理温度依存性を示す。

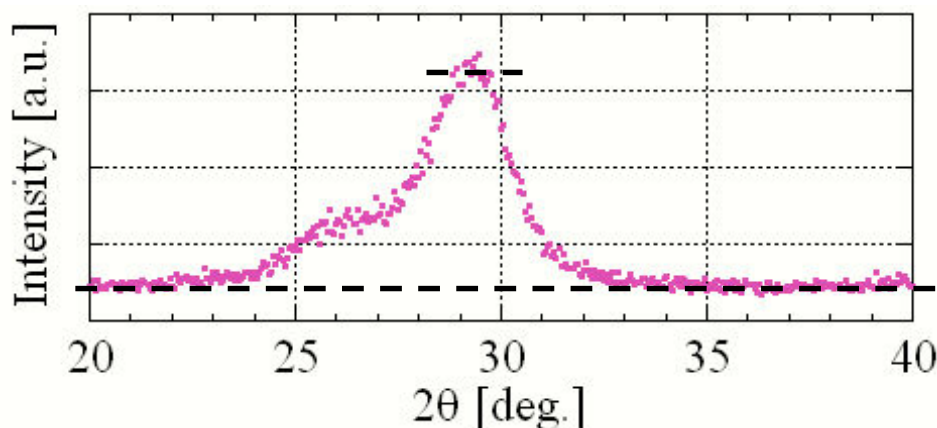


図 5.3.1 210℃の熱処理をおこなった試料の X 線回折強度：下部横線が 20.0°–21.0°と 39.0°–40.0°で測定された強度の平均強度、上部横線が 28.9°–29.9°での平均強度を表している。これらの強度比を X 線回折強度比としている。

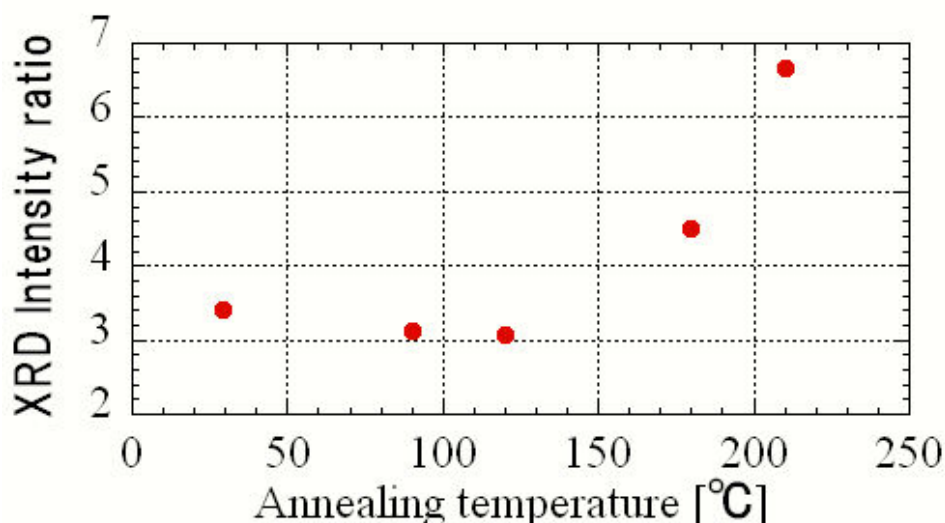


図 5.3.2 X線回折強度比の熱処理温度依存性

第 6 章 光学特性

6.1 透過 吸収 反射

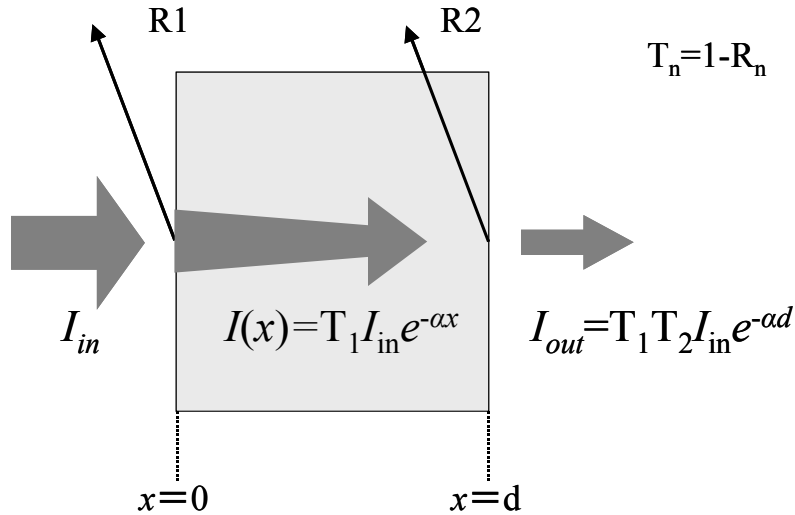


図 6.1 物体の反射、吸収、透過

・反射¹³⁾

図 6.1 のように、入射端から出射端までの長さ d の試料で、入射端の位置(物体表面)を $x=0$ とし、 $x=0$ での入射光強度を I_{in} 、 $x=d$ での透過光強度を I_{out} とする。

物体にある波長の強さ I_{in} の単色光を照射した場合、光の一部は物体表面で反射され、他は透過していく。このとき、物体表面での反射係数を R_1 とすると表面における透過光強度は $(1-R_1)I_{in}$ に減衰する。

・吸収

物質中を強さ I の光が距離 dx 進む間に減衰する量 dI は、その物質の光に対する吸収係数 (absorption coefficient) を α として

$$dI = -\alpha I dx \quad (6.1)$$

であたえられる。物体表面で反射無いものと考え、この式を $x=0$ で、 $I = I_{in}$ という条件で解けば、表面から距離 x における光の強さは次のように表される。

$$I = I_{in} \exp(-\alpha x) \quad (6.2)$$

・透過

物体表面での透過率を $T_1=1-R_1$ とすると、入射光強度は、 $T_1 I_1$ で表される。この光が資料中を進むにつれ、(6.2)式のような吸収による減衰が起こる。物質表面での反射と吸収を考慮した式は、

$$I = T_1 I_{in} \exp(-\alpha x) = (1 - R_1) I_{in} \exp(-\alpha x) \quad (6.3)$$

である。また、出射端でも反射が起こる。出射端での反射率を R_2 とすると、厚さ d [cm]の物質を透過した光の強度 I_{out} は $I_{out}=T_1 I_{in}(1-R_2)$ となる。 T_1 と同様に、 $T_2=1-R_2$ とすると、

$$I_{out} = T_1 T_2 I_{in} \exp(-\alpha d) = (1 - R_1)(1 - R_2) I_{in} \exp(-\alpha d) \quad (6.4)$$

と表される。入射端、出射端での反射率が等しい($R_1=R_2$)とすると、

$$I_{out} = T_1 T_2 I_{in} \exp(-\alpha d) = (1 - R_1)(1 - R_2) I_{in} \exp(-\alpha d) \quad (6.5)$$

実際には2次、3次反射に伴う入射光の減衰、反射光と入射光の干渉による透過光強度への影響などが考えられるが、簡略化するために(6.5)式に手を加えた。 $T_1 T_2$ は吸収が無い場合の透過率と仮定し、 $T_1 T_2=1-R$ で表す。入射光 I_{in} と透過光 I_{out} の比、 I_{out}/I_{in} はその物質の透過率 T とする。以上を考慮すると(6.5)式は

$$I_{out} = (1 - R) I_{in} \exp(-\alpha d) \quad (6.6)$$

$$\frac{I_{out}}{I_{in}} = T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (6.7)$$

である。そして、吸収係数 α は、

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1 - R}{T}\right) \quad (6.8)$$

となる。 d は物質の厚さ、 $(1-R)$ は吸収係数 $\alpha \rightarrow 0$ となるような透過率を意味する。 T は入射光 I_{in} と透過光 I_{out} の比であり、物質の透過率である。

6.2 透過率測定

石英基板に直流スパッタ法で作製したアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜を使用し、透過率測定を行った。透過率測定には ATEC 紫外可視赤外分光光度計(Ubest570)を使用した。試料は作製条件 No.1 (表 2.51) で石英基板に作製したものをを使用した。透過率測定の結果を図 6.2(a)に示した。

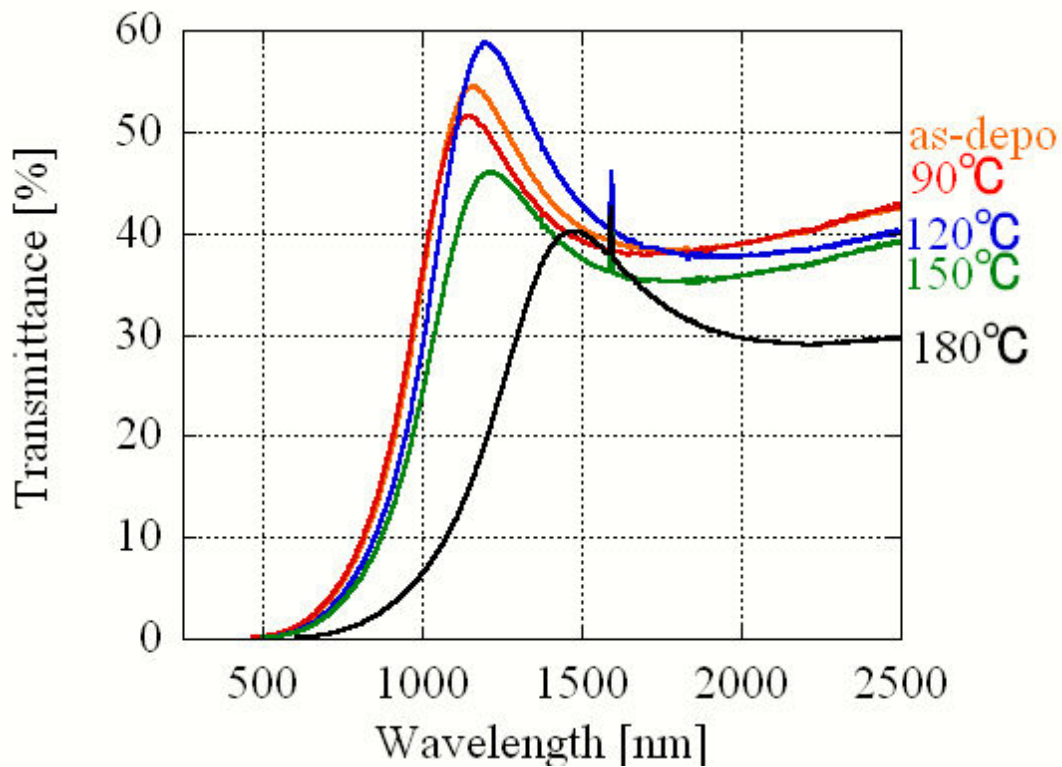


図 6.2(a) 透過率

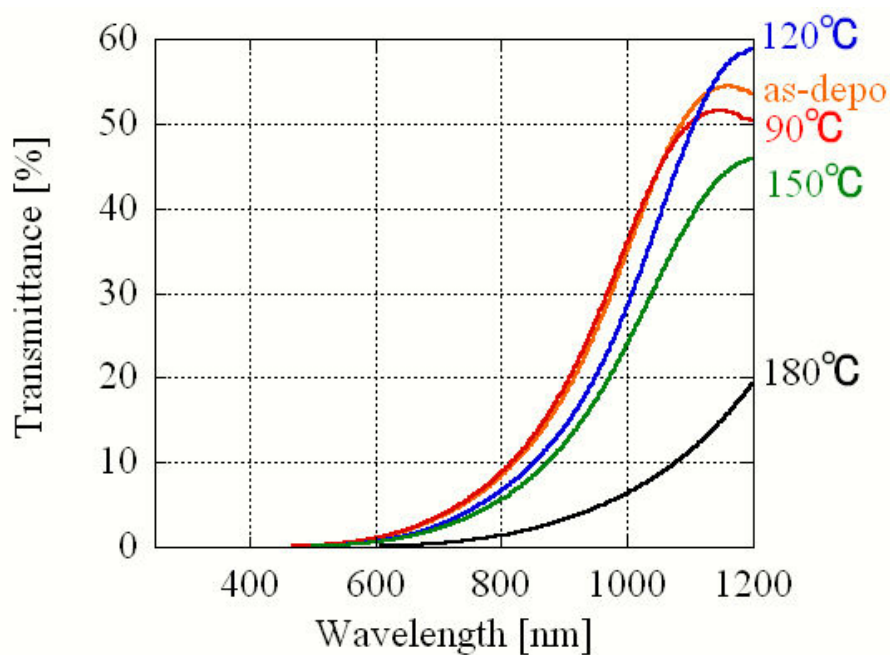


図 6.2(b) 透過率 250 [nm]–1200 [nm]

6.3 吸収係数

測定した透過率から吸収係数を見積もる。吸収係数を導出するために式 6.1 を使用した。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (6.8)$$

(α [1/cm]:吸収係数, d [cm]:膜厚, R :反射率, T :透過率)

長波長側(1500 nm–2500 nm)では、薄膜での吸収がゼロに近いと考え反射率 R と透過率 T との間に $R+T=1$ の関係が成り立つとし、1500 nm–2500 nm の透過率の最大値と最小値の平均値を $1-R$ とした。(正確には吸収が強い領域の R を求める必要がある。) 図 6.3 に吸収係数の熱処理温度依存性を示す。熱処理温度が増すにつれ低エネルギー側にシフトしているのがわかる。

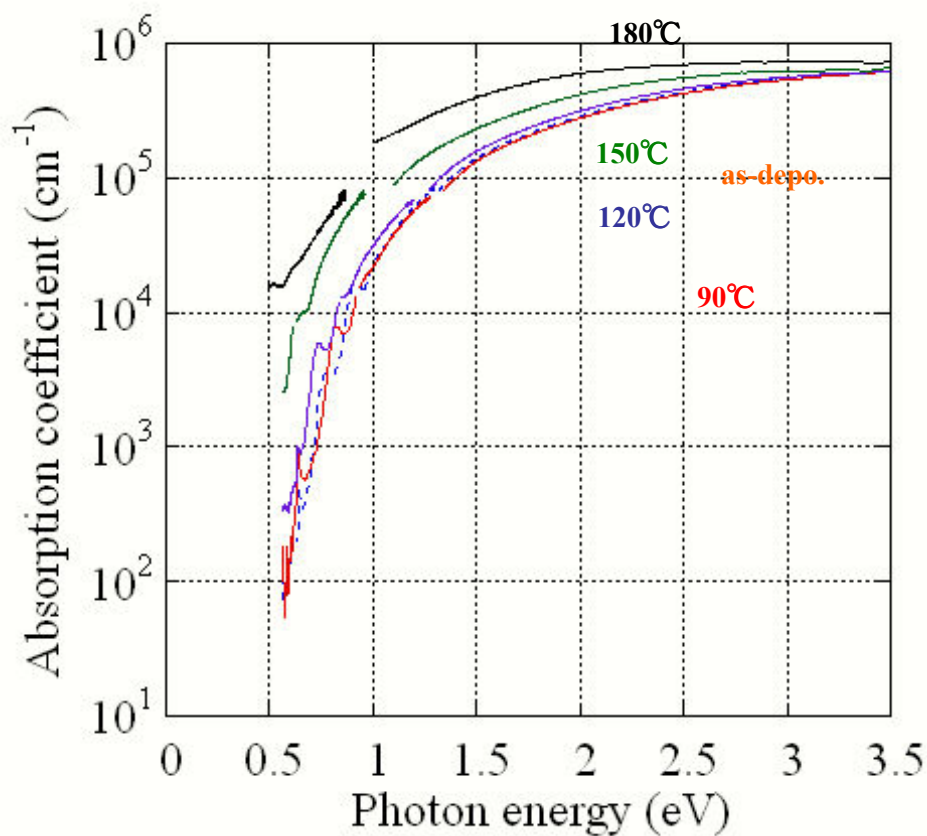


図 6.3 熱処理温度別の吸収係数

6.4 光学バンドギャップ

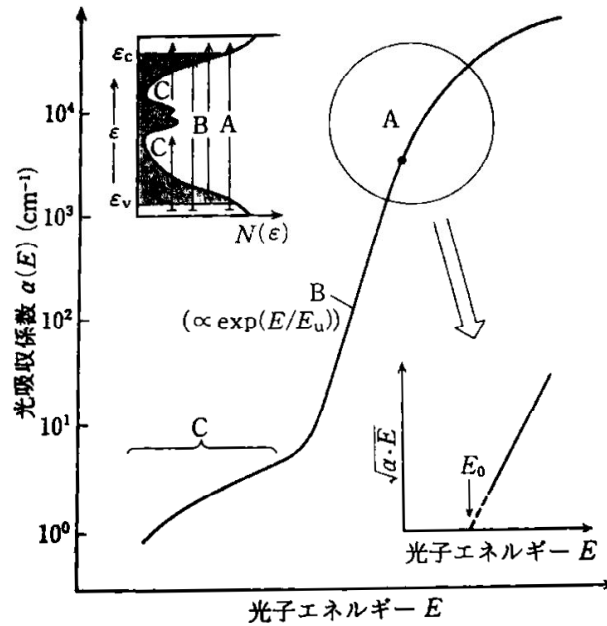


図 6.4.1 アモルファス半導体における光吸収係数スペクトルの概形と関与する光学遷移過程 11)参照

アモルファス半導体の基礎吸収端付近での吸収スペクトルの図 6.4 を示す。図 6.4 で、A と記述した領域は、一般に Tauc(タウツ)領域と呼ばれており、広がった価電子帯と伝導体間の光学的電子遷移にもとづくものとされ、

$$\alpha E \propto (E - E_0)^2 \quad (6.9)$$

(α [1/cm]: 吸収係数、 E [eV]: フォトンエネルギー、 E_0 [eV]: バンドギャップエネルギー)

となる近似的スペクトル形状をもつ。ここで、 E_0 は光学ギャップ(あるいは Tauc gap)と呼ばれる特性エネルギーである。これで定義している。¹¹⁾

また、光子エネルギーは

$$E = \frac{hc}{\lambda} [\text{eV}] \quad (6.10)$$

であるから波長を定めることで求めることができる。

横軸を E 、縦軸を αE とすることで x 切片が E_0 となる。図 6.4.2(a)に横軸を E 、縦軸を αE のグラフを示す。図 6.4.2(b)は x 切片周辺を拡大したものである。

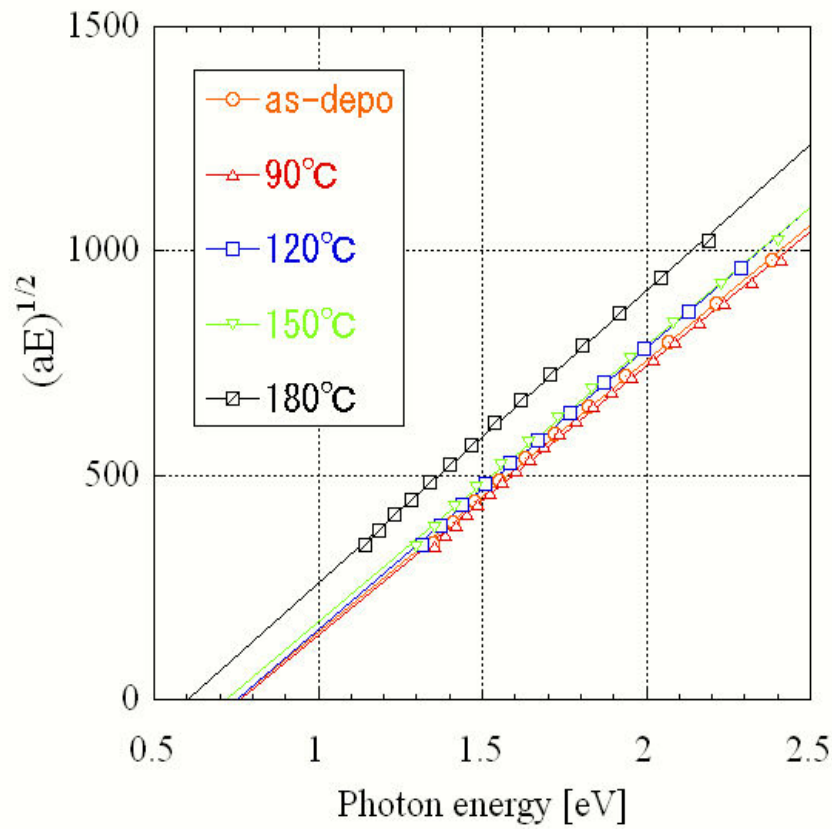


図 6.4.2(a) $\alpha E-E$ プロット

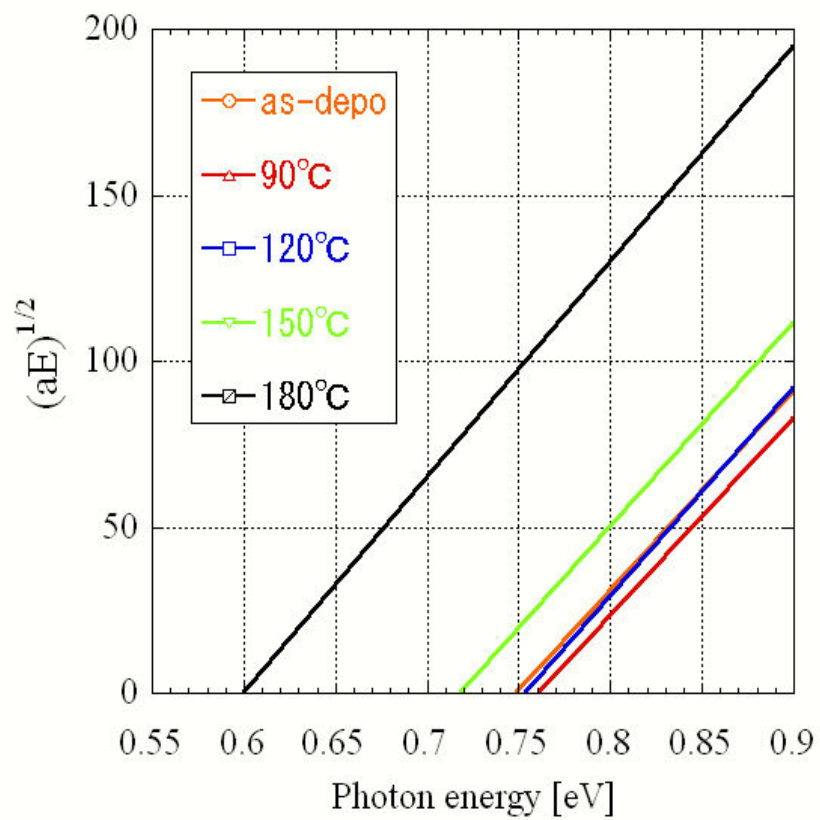


図 6.4.2(b) X 切片拡大図

図 6.4.2 から光学バンドギャップ E_0 を導出する。バンドギャップエネルギーの熱処理温度依存性を図 6.4.3 に示す。熱処理温度が増すごとにバンドギャップエネルギーが小さくなることがわかる。

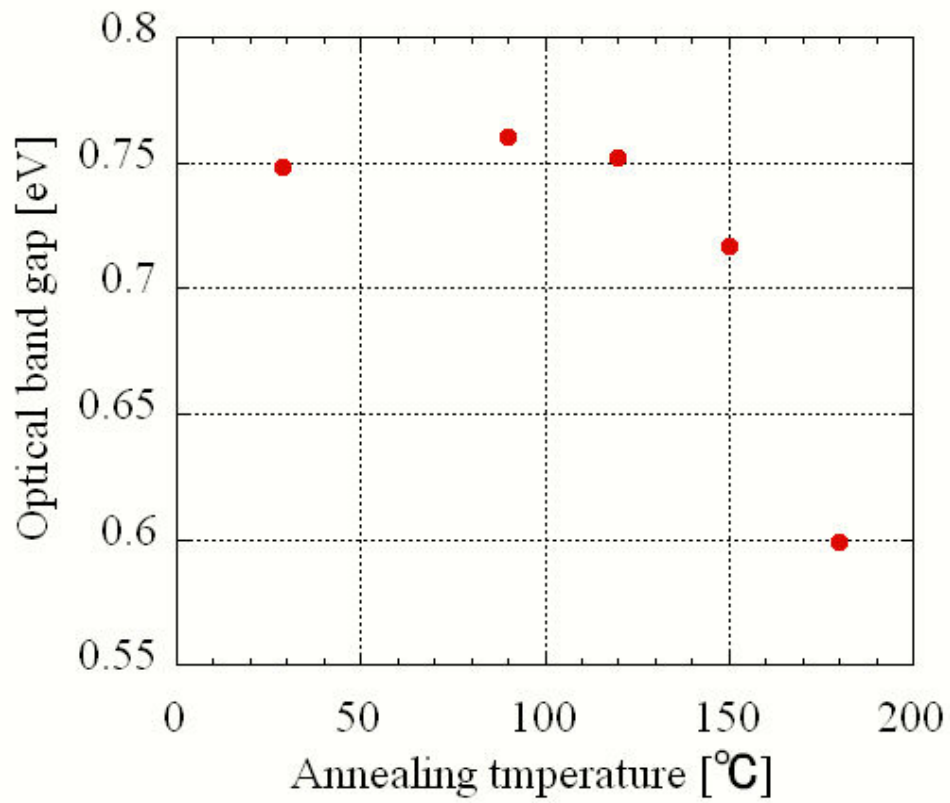


図 6.4.3 光学バンドギャップエネルギーの熱処理温度依存性

第7章 レーザー結晶化

as-depo. と120℃、150℃の熱処理を行なった試料のレーザー結晶化を行った。試料にパルスレーザー光を照射し、透過光強度の過渡特性と光照射後の薄膜表面を観測した。試料は作製条件 No.1 (表 2.51) で石英基板に作製したものを使用した。

7.1 装置

レーザー結晶化の装置構成図を図 7.1.1 に示す。半導体レーザーからパルスレーザー光を照射した後、CCD カメラで薄膜表面を観察できる。さらに、パルスレーザーの透過光強度の観測をフォトダイオードとオシロスコープで行なうことができる。図 7.1.2 にレーザーパルス照射後の薄膜表面の画像を示す。図 7.1.3 にデジタルオシロスコープで捉えたパルスレーザーの波形と as-depo.試料にパルスレーザー光を照射した時の透過光強度の変化を示す。

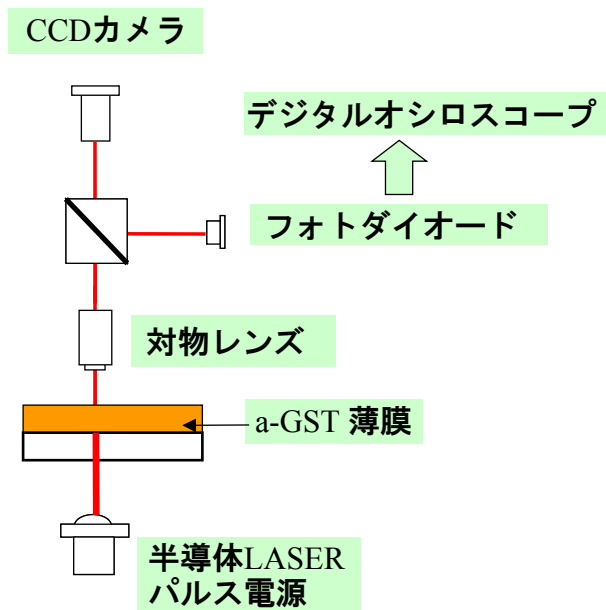


図 7.1.1 レーザー結晶化システムの構成図

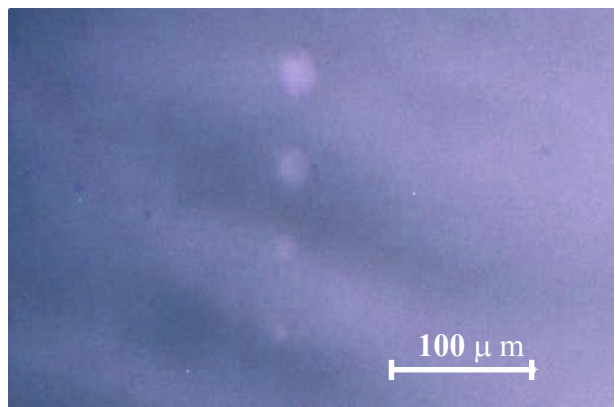


図 7.1.2 パルスレーザー照射後の薄膜表面写真
上から 1ms, 100μm, 10μm, 1μm の
パルスレーザーを照射した。

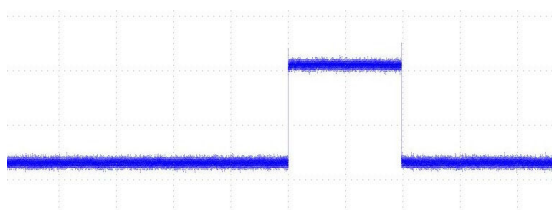


図 7.1.3(a) パルスレーザー光の波形

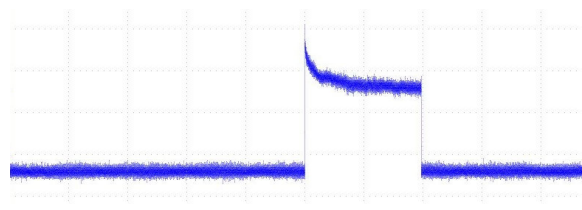


図 7.1.3(b) as-depo.試料の透過光強

7.2 結果－透過光強度の過渡現象－

as-depo. と 120℃,150℃の熱処理を行なった試料に対し 100 [ns] のパルス幅でレーザーを照射した。この時の透過光過渡特性を図 7.2 に示す。図 7.1.3(b)で示した透過光強度の指数関数的に減衰する部分のみを切り出している。そして、as-depo. と 120℃,150℃それぞれの波形を 100 [ns] 時点で信号強度が一致するように規格化した。

as-depo において 100 [ns] で結晶化率 100 %,0 [ns]で結晶化 0 %であると仮定し、結晶化率 80 [%] の信号強度を結晶化した時の信号強度(図 7.2 横太線) に達するまでの時間を結晶化時間とした。

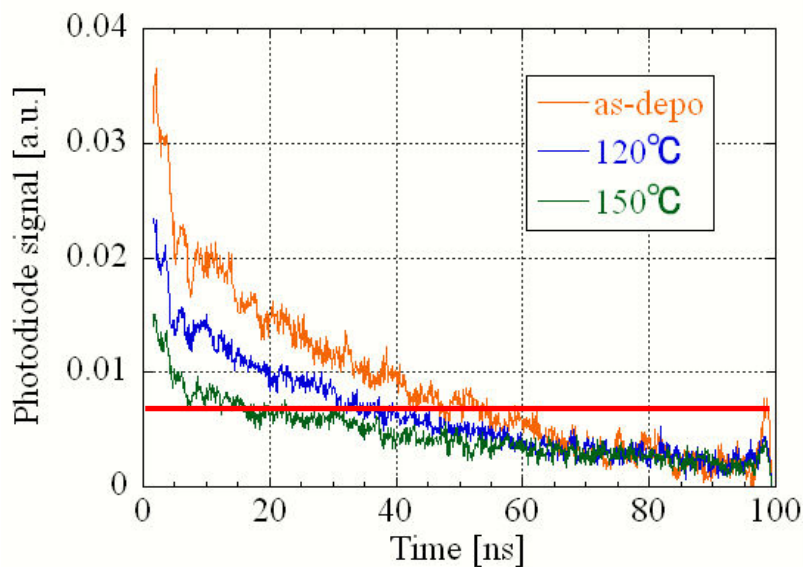


図 7.2 パルスレーザー透過光強度の過渡現象

上記の条件で結晶化時間を決めた場合、熱処理による結晶化時間の変化は次のようになる。

熱処理温度	結晶化時間
as-depo	55 [ns]
120℃	40 [ns]
150℃	20 [ns]

* 結晶化時間:結晶化率 80 %になるまでの時間

結晶化温度 T_c 以下での熱処理によって結晶化時間の短縮が可能であることがわかった。

第 8 章 まとめ

光ディスク DVD-RAM の記録層に使用されているアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、動作速度(書き込み、消去、読み込み)を向上させるために結晶化時間の短縮が課題である。結晶化時間は結晶核の生成時間と成長時間の和で表わされる。そこで、あらかじめ結晶化温度 T_c 以下の熱処理を行ない、結晶核を生成できれば、核生成時間の短縮が可能ではないかと考えた。結晶化温度 T_c 以下の熱処理によって結晶化時間の短縮が可能であることを調べることを目的とし、研究を行なった。

1. 直流スパッタ法によって基板の上にアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜堆積させた。自作のアニール装置によって熱処理を行った。
2. 自作したレーザー結晶化システムを使用し、試料にレーザー光をパルス照射した。この時、透過光強度の過渡現象を観測した。結晶化温度 T_c 以下の熱処理を行った試料の透過光過渡現象の観測から、結晶化時間の短縮が可能であるとわかった。
3. 電気抵抗、光学バンドギャップ、X 線回折の熱処理に観測し、結晶化機構について調べた。熱処理による X 線回折パターンの変化から試料の結晶化温度は 180°C であると判断した。電気抵抗とバンドギャップエネルギー、X 線回折強度比の熱処理温度依存性を調べた。結晶化温度 T_c 以下の熱処理で電気抵抗とバンドギャップエネルギーは小さくなった。アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の構造に変化があったと考えられる。
4. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜を 80°C で熱処理をした場合、一部の領域において 5-10 nm の微結晶が生成された報告がある。⁷⁾ 本研究における結晶化温度以下の電気抵抗、光学バンドギャップの変化も微結晶の生成との関連が示唆される。

以上から、あらかじめ結晶化温度 T_c 以下の熱処理をしたアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜では結晶化時間の短縮が可能であるとわかった。 T_c 以下の熱処理による微結晶核の生成が結晶化時間の短縮につながっている可能性がある。

付録

・反射率の測定

ここでは、第 6 章 3 節でしめした透過率のみの測定から $1-R$ を定義したことについて考察する。

ATEC 紫外可視赤外分光光度計(Ubest570)と付属の積分球を使用し、反射率 $\%R$ と透過率 $\%T$ の測定を行った。試料 No.1 (基板: スライドガラス(1126)、面積: 1.5 mm×1.5 mm、as-depo)を使用し、反射率($\%R$)と透過率($\%T$)を測定した。この結果を図 appendix.1(a)に示す。式 6.8 を使用し、吸収係数を導出した。結果を図 appendix.1(b)に示す。

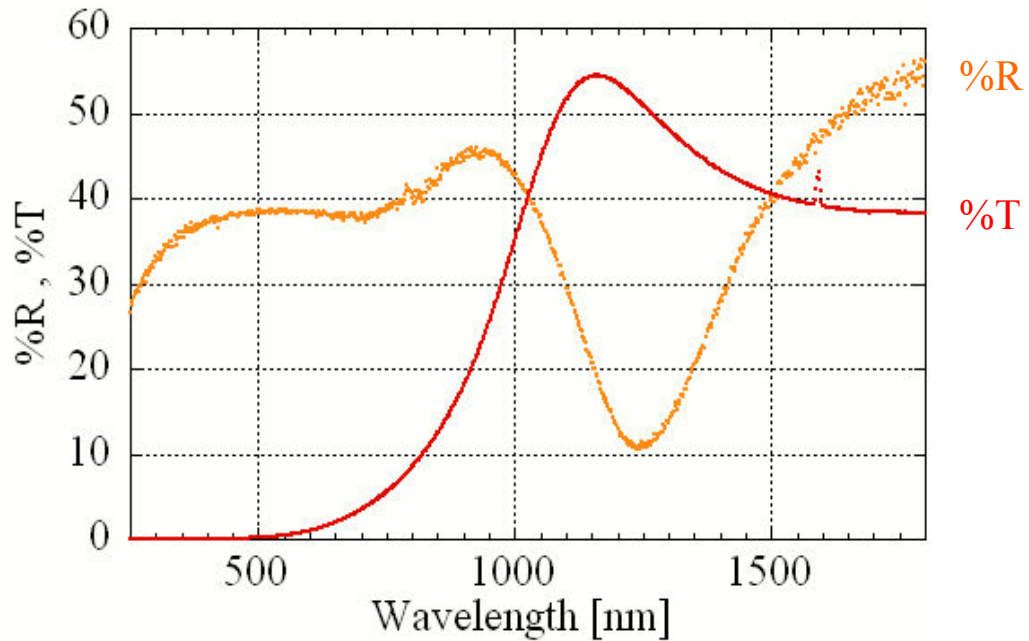


図 appendix.1(a) 透過率と反射率 試料 No.1 (as-depo)

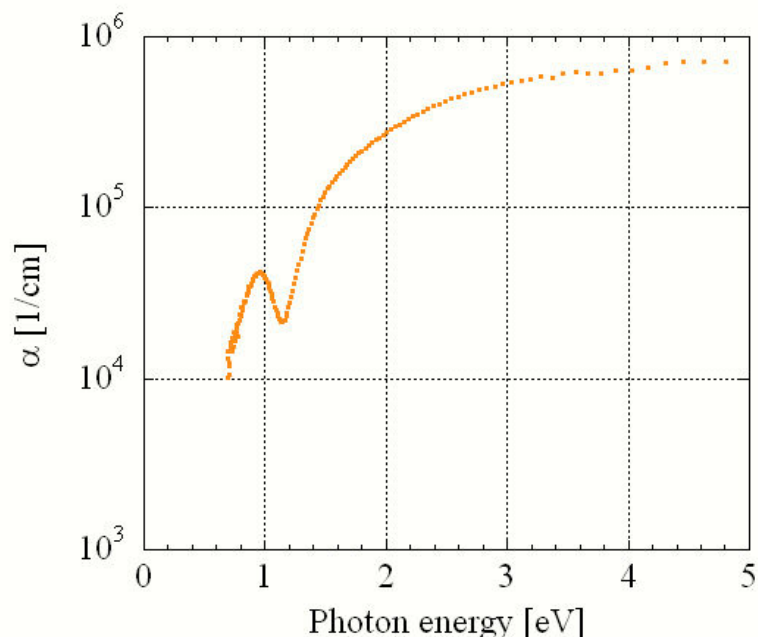


図 appendix.1(b) 光吸収係数 α 試料 No.1 (as-depo)

第 6 章 4 節と同様に光学バンドギャップエネルギーを導出する。図 appendix.2 に縦軸 $\alpha E^{1/2}$ 、横軸 E のグラフ上にデータ点と最小二乗法による線形近似曲線を示した。図 appendix.2 から試料 No.1 (as-depo.)のバンドギャップエネルギーは 0.76 [eV]である。図 6.4.3 で示した as-depo のバンドギャップエネルギーは 0.75 [eV]であった。よって、第 6 章 3 節における 1-R の定義は妥当であるといえる。

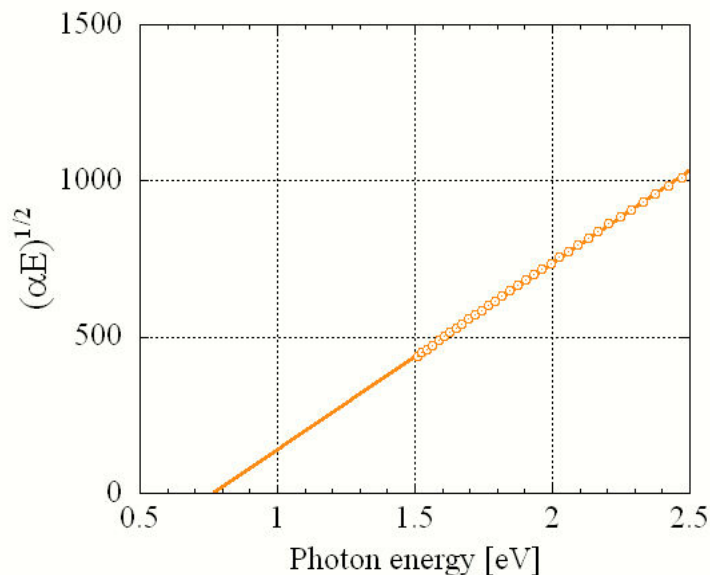


図 appendix.2 $\alpha E-E$ プロットと線形近似曲線

試料 No.3(第 5 章 X 線回折でも使用している)を使用し、波長域 250 nm-1000 nm で透過率%Tと反射率%R の測定を行った。図 appendix.3 に結果を示す。波長 800 nm で透過率、反射率ともに急な変化を見て取れる。図 appendix.1(a)の反射率でも同様な変化を若干見て取れる。波長 800 nm で測定器側での光源の切替えが起こる。試料 No.3 では光源切替えの影響を受けていると考えられる。試料 No.3 は No.1 に比べ透過率が小さい。光源切替えの影響を受け、透過率が小さいことを考慮すると、試料 No.3 は不純物を多く含んでいる可能性がある。

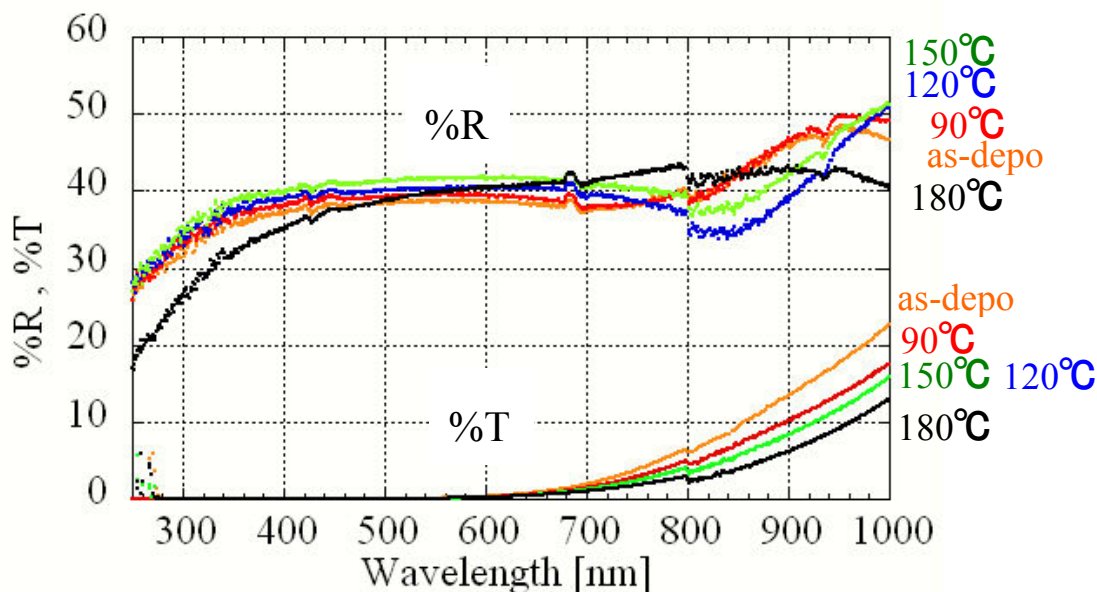


図 appendix.3 試料 No.3 の透過率%Tと反射率%R

参考文献

- 1) 菅原健太郎, 田中啓司, 後藤民浩: 応用物理, 第 73 巻, 第 7 号 (2004) 910.
- 2) 日本学術振興会, 薄膜 131 委員会編: 薄膜ハンドブック第 2 版 (オーム社 2008)
- 3) 日経エレクトロニクス 2001 年 2 月 12 日号 p. 151.
- 4) S.R.Ovsinsky: Phys.Rev.Lett.21, (1968) 1450.
- 5) 佐藤秀幸: 平成 16 年度 (2004 年度) 修士論文.
- 6) <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20091208/178415/>
- 7) <http://eetimes.jp/news/3365>
- 8) I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M. Wuttig, J. Appl. Phys. 87 (2000) 4130.
- 9) W. Njoroge, H-W. Woltgens, M. Wuttig, J.Vac.Sci Technol. A20 (2002) 230.
- 10) M. Wuttig, N. Yamada, Nature Materials, 6 (2007) 824.
- 11) 清水立生編著: アモルファス半導体 (倍風館 1994)
- 12) 松波弘之, 尾江邦重: 現代工学の基礎, 半導体材料とデバイス (岩波書店 2001)
- 13) 東京電機大学編: 半導体工学第 2 版 (東京電機大学出版局 2004)
- 14) 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎共訳: キッテル固体物理学入門第 8 版(丸善株式会社 2005)
- 15) B. J. Kooi, W. M. G. Groot and J. Th. M. De Hosson, J. Appl. Phys. 95 (2004) 924.
- 16) 作花済夫著: ガラス科学の基礎と応用 (内田老鶴圃)
- 17) 金原粲著: 薄膜の基本技術 (東京大学出版会)
- 18) 森田清三著: 走査型プローブ顕微鏡 (丸善株式会社 2000)
- 19) T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Kubota, Acta Crystallogr, Sec.B: Struct. Sci., 60 (2004) 685.

業績リスト

<論文>

1. T. Gotoh and K. Kawarai, The study of structural changes of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films after annealing by optical absorption spectroscopy, *Physica Status Solidi*, (2010) in press.
2. K. Kawarai and T. Gotoh, Improvement of crystallization rate in post-annealed $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, *Key Engineering Materials*, submitted.
3. T. Gotoh and K. Kawarai, H. Wakabayashi and K. Kaneda, Effect of annealing on sub-gap absorption in InGaZnO_4 films, *Key Engineering Materials*, submitted.

<学会等発表>

1. 後藤民浩、川原井健太:アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の高電界現象、群馬大学 ATEC—アドバンスドマイクロデバイスの研究開発—平成 20 年度研究成果報告会(2009 年 3 月 19 日桐生)
2. 川原井健太、後藤民浩:アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の結晶化速度—熱処理効果—、第56回応用物理学会関係連合講演会 (2009年3月31日つくば)
3. T. Gotoh and K. Kawarai, Optical absorption study of structural changes of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films after annealing, 23rd International conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Utrecht, The Netherlands (Aug. 2009).
4. T. Gotoh and K. Kawarai, Optical properties of post-annealed $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, European Phase Change and Ovonic Symposium, Aachen, Germany (Sep2009).
5. 後藤民浩、川原井健太: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の光吸収スペクトル、高機能セラミック薄膜の創製と物性に関する研究会(2009 年 10 月東京工業大学)
6. 川原井健太、後藤民浩: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の高速結晶化 —熱処理効果—、平成 21 年度 ATEC 第 9 回談話会(2010 年 1 月群馬大学 ATEC)
7. 川原井健太、後藤民浩:熱処理による $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の構造変化 I、第 57 回応用物理学会関係連合講演会 (2010 年 3 月東海大学) 発表予定
8. 後藤民浩、川原井健太:熱処理による $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の構造変化 II、第 57 回応用物理学会関係連合講演会 (2010 年 3 月東海大学) 発表予定
9. T. Gotoh and K. Kawarai, H. Wakabayashi and K. Kaneda, Sub-gap absorption in InGaZnO_4 films, 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (Dec. 2009).
10. K. Kawarai and T. Gotoh, Improvement of crystallization rate in post-annealed $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (Dec. 2009).

謝辞

本研究の実験、解析を進める上で大変多くのご指導と御鞭撻を賜り、また、本論文において始終適切なご指導を頂きました、群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻・後藤民浩准教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、多くの有益な御助言と御指導を頂きました群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻・伊藤正久教授、ならびに群馬大学大学院工学研究科生産システム工学専攻・古澤伸一准教授、櫻井浩教授、群馬大学工学部技術部・尾池弘美技官に深く感謝の意を表し、心より厚く御礼申し上げます。

研究を通じて活発な議論にお付き合い頂いた伊藤正久研究室・西野啓之君、櫻井研究室・本間慧君、後藤研究室・金田健児君に御礼申し上げます。

最後に、日頃より多くの御協力と激励を頂きました群馬大学工学部伊藤正久研究室、櫻井浩研究室、古澤伸一研究室の皆様心から御礼申し上げます。

平成 22 年 3 月 5 日

群馬大学大学院
工学研究科電気電子工学専攻
後藤民浩研究室
修士 2 年 川原井 健太